

Oberflächenoxide auf kohlenstoffbasierten Materialien



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sabine Kohl
aus Langen

Referent:	Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Korreferent:	Prof. Dr. J. J. Schneider
Tag der Einreichung:	04. Mai 2010
Tag der mündlichen Prüfung:	21. Juni 2010

Darmstadt 2010

D 17

Diese Arbeit wurde in der Zeit vom November 2006 bis April 2010 am Ernst-Berl-Institut für Technische und Makromolekulare Chemie der Technischen Universität Darmstadt unter der Leitung von Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder auf Tagungen vorgestellt:

Publikationen

S. Kohl / H. Vogel / A. Drochner

Quantification of surface oxygen groups on carbon materials via diffuse reflectance FT-IR spectroscopy and temperature programmed desorption, Catal. Today **2010**, *150* (1-2), 67-70, doi:10.1016/j.cattod.2009.05.016.

Poster

S. Kohl / H. Vogel / A. Drochner

Quantification of surface oxygen groups on carbon materials via Diffuse Reflectance FT-IR Spectroscopy and TPD, CarboCat III, 9. – 12. November 2008, Berlin.

Danksagung

Ich danke

Herrn Prof. Dr.-Ing. H. Vogel für die Ermöglichung der Promotion und die Betreuung der Arbeit

Herrn Prof. Dr. J. J. Schneider für die Übernahme des Korefferats

Frau Dipl.-Ing. Asli Nau und Herrn Dr.-Ing. Horst-Werner Zanthoff von Evonik für die Forschungskooperation zur Untersuchung der Aktivkohle als Katalysator bei der Spaltung von Methyl-tertiär-butylether und für die Erlaubnis zur Präsentation der in diesem Zusammenhang von Frau Dipl.-Ing. Asli Nau durchgeführten Experimente

der Firma CarboTech AC für die Bereitstellung der verwendeten Aktivkohlen

Herrn Dr.-Ing. Alfons Drochner für die Hilfsbereitschaft bei fachlichen Fragen

allen Mitarbeitern des Arbeitskreises – speziell Anne Alber, Gökhan Aras, Cosmin Contiu, Miriam Liebeck und Sabine Schmidt für ihre Unterstützung und Freundschaft sowie die überaus angenehme Arbeitsatmosphäre

den Mitarbeitern der Werkstätten für die Hilfsbereitschaft und die gute Zusammenarbeit

Miriam Liebeck für die Durchsicht der Arbeit

meiner Familie und meinen Freunden für die immerwährende Unterstützung

Holger für seine Unterstützung, Liebe und Geduld.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	3
3	Literaturübersicht	4
3.1	Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen und ihre Charakterisierungsmethoden	4
3.2	Aktivkohle	12
3.3	Ozon	16
3.3.1.	Herstellung und Vorkommen	16
3.3.2.	Mechanismus der Ozonolyse	18
3.4	Hydrothermale Carbonisierung	23
4	Experimenteller Teil	31
4.1	Infrarot-Spektroskopie	31
4.1.1.	DRIFT-Spektroskopie: IR-Messung am Festkörper	32
4.1.2.	IR-Gasmesszelle	35
4.2	Festbettreaktor	38
4.3	TG-MS-Apparatur	39
4.4	Ozonherstellung	40
4.5	Versuchsdurchführungen	42
4.5.1.	Versuche im Festbettreaktor	43
4.5.2.	Versuche in der DRIFTS-Messzelle	44
4.5.3.	Hydrothermale Carbonisierung im Autoklav	44
4.6	Verwendete Proben	45
4.7	Simulation der IR-Spektren	47
5	Ergebnisse und Diskussion	49
5.1	Quantifizierung der Oberflächengruppen auf Aktivkohle	49
5.2	Aktivkohle als Katalysator in der MTBE-Spaltung	65
5.3	Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose	82
5.4	Ozonolyse von Aktivkohle: mathematische Modellierung der Reaktion	91
6	Zusammenfassung	113

7	Anhang.....	116
7.1	Abkürzungsverzeichnis.....	116
7.2	Literaturverzeichnis.....	117
7.3	Weiterführende Informationen.....	123

1 Einleitung

Materialien, die im Wesentlichen aus Kohlenstoff bestehen, eignen sich für eine Vielzahl verschiedener Anwendungen und haben eine große wirtschaftliche Bedeutung. Wichtige Vertreter sind Aktivkohle, Industrieruß, Kohlenstofffasern und –nanoröhren. In kohlenstoffbasierten Materialien sind neben Kohlenstoff auch Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten. Während Wasserstoff die Ränder der Graphenschichten absättigt, können die anderen Heteroatome sowohl an den Rändern als auch innerhalb der Schichten gebunden sein. Im Vergleich der funktionellen Gruppen haben die sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen dabei den stärksten Einfluss auf die Eigenschaften des Materials, wie z.B. das Absorptionsvermögen. Deshalb ist die qualitative und quantitative Analyse der Oberflächenoxide von besonderem Interesse. Durch die Variation der Oberflächengruppen können für die industrielle Anwendung wichtige Eigenschaften maßgeblich beeinflusst werden. So weisen Aktivkohlen mit schwach sauren Oberflächengruppen eine höhere Affinität bezüglich Metallen auf, als das entsprechende unfunktionalisierte Material. Aktivkohlen mit basischen Gruppen hingegen können zur Adsorption von Kohlenwasserstoffen verwendet werden. Auch die katalytischen Eigenschaften einer Aktivkohle werden durch ihre Oberflächengruppen beeinflusst. Die Oberflächenoxide können sich an Redox-Vorgängen beteiligen. Ein Beispiel für den Einsatz als Katalysator ist die SO_2/NO_x -Entfernung aus Rauchgasen, bei der das adsorbierte Gas katalytisch zu Schwefelsäure bzw. Stickstoff oxidiert wird.

Zur Analyse der Oberflächengruppen auf kohlenstoffbasierten Materialien stehen verschiedene chemische und spektroskopische Methoden zur Verfügung. Häufig genutzte Methoden sind Säure-Base-Titrationen, thermische Analysen, Photoelektronen- und Infrarotspektroskopie. Mit spektroskopischen Methoden sind In-situ-Untersuchungen möglich. Nachteilig ist, dass sich in den Spektren die Signale der einzelnen funktionellen Gruppen überlagern und somit eine weitere Methode zur Unterscheidung der Gruppen benötigt wird.

Mittels Diffuser-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie können zudem kinetische Untersuchungen der Funktionalisierung einer Aktivkohle durchgeführt werden. Die im Reaktionsverlauf beobachtete Veränderung der Spektren geben Hinweise auf mechanistische Vorgänge und kinetischen Parameter der Reaktion. Ebenso können Reaktionen untersucht werden, bei denen ein C-basierter Ausgangsstoff, wie Cellulose,

defunktionalisiert wird. Dies ist von Interesse, da aufgrund der begrenzten Verfügbarkeit fossiler Rohstoffe die Verwendung Nachwachsender Rohstoffe von wachsender Bedeutung ist. Als Ausgangsstoffe für eine thermische Verwertung Nachwachsender Rohstoffe bieten sich Abfälle und Reststoffe an, da durch ihre Verwendung keine Konkurrenz zu Nahrungsmitteln entsteht. Ein Nachteil beim Einsatz der zur Verfügung stehenden Biomasse ist ihre hohe Feuchtigkeit, wodurch eine Trocknung der Rohstoffe nötig wird. Dies vermindert jedoch die Wirtschaftlichkeit des Verwertungsprozesses. Die hydrothermale Carbonisierung von Nachwachsenden Rohstoffen, also die Umsetzung der feuchten Biomasse in Wasser bei erhöhter Temperatur, bietet den Vorteil, dass die Biomasse nicht vor der Verbrennung getrocknet werden muss. Die Umsetzung erfolgt bei 170 – 350 °C und 10 – 30 bar. Je nach Ausgangsstoff und Dauer der Behandlung werden verschieden stark carbonisierte Biokohlen erhalten. Aufgrund der komplexen und variierenden Zusammensetzung der Biomasse (Lignine, Kohlenhydrate, Fette etc.) ist die kinetische Untersuchung der hydrothermalen Carbonisierung schwierig. Durch die Untersuchung verschiedener Modellsubstanzen, wie Cellulose, und die Kombination der Ergebnisse jeder Modellsubstanz sollte es möglich sein eine globale Kinetik zu ermitteln. Diese kann für eine spätere Auslegung des Verwertungsprozesses dienen.

2 Aufgabenstellung

In dieser Arbeit sollte die Bildung sowie die Art und Anzahl sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen auf kohlenstoffbasierten Substraten untersucht werden. Die Oberflächengruppen haben beispielsweise einen großen Einfluss auf die Eigenschaften von Aktivkohle. Die Analyse der verschiedenen funktionellen Gruppen ist deshalb von großem Interesse, jedoch gestaltet sich die Untersuchung der Oberflächenchemie solcher schwarzen Feststoffe schwierig. Es hat sich gezeigt, dass die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) für die Untersuchung komplexer Systeme gut geeignet ist. Dies gilt auch für schwarze Feststoffe, die aufgrund ihrer hohen Eigenabsorption nur in verdünnter Form mit herkömmlicher Transmissionsspektroskopie untersucht werden können. In einer Vorarbeit wurde eine Methode zur Quantifizierung von Oberflächenoxigenaten auf einem Industrieruß vorgestellt [Wie 2007]. Ausgehend hiervon sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob sich die in der Vorarbeit erarbeitete Methode von Industrieruß auf andere kohlenstoffbasierte Materialien übertragen lässt. Hierfür sollte zunächst eine mit Ozon funktionalisierte Aktivkohle als Modellschubstanz eingesetzt werden.

Darüber hinaus stellt sich im Hinblick auf die aktuelle Diskussion zur Verwendung nachwachsender Rohstoffe die Frage, ob auch die Verkohlung von Biomasse zu Biokohle anhand der Oberflächengruppen auf dem Festkörper verfolgt werden kann. Hierzu wurde in ersten Versuchen die hydrothermale Carbonisierung von Biomasse mit der Modellkomponente Cellulose untersucht.

Mit Hilfe der zuvor auf eine Aktivkohle übertragenen Methode können durch In-situ-DRIFTS-Messungen der Reaktion von Ozon mit dieser Aktivkohle kinetische Informationen über die Bildung der verschiedenen Oberflächengruppen während der Ozonolyse gewonnen werden. Kombiniert mit den Ergebnissen der In-situ-Gasphasen-IR-Messungen der Ozonolyse können diese Daten für eine kinetische Modellierung der Reaktion eingesetzt werden. Es sollte daher ein Reaktionsmechanismus für die Ozonolyse von Aktivkohle aufgestellt und die kinetischen Parameter der Reaktion mit Hilfe der experimentellen Daten mit dem Programm PrestoKinetics® bestimmt werden.

3 Literaturübersicht

In dieser Arbeit wurden sauerstoffhaltige Oberflächengruppen auf kohlenstoffbasierten Materialien untersucht. Deshalb werden im Folgenden die auf Kohlenstoff-Substraten vorkommenden Oberflächenoxide sowie die für ihre Analyse zur Verfügung stehenden Methoden beschrieben. Die Herstellung, Eigenschaften und Struktur von Aktivkohle, die als Modellsubstanz zur Untersuchung der Oberflächengruppen verwendet wurde, werden vorgestellt. Es folgt ein Überblick über die Herstellung und Verwendung des in dieser Arbeit zur oxidativen Modifizierung eingesetzten Ozons sowie über den Mechanismus der Ozonolyse. Das Kapitel schließt mit einer Übersicht über bisherige Arbeiten zur hydrothermalen Carbonisierung von nachwachsenden Rohstoffen.

3.1 Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen und ihre Charakterisierungsmethoden

Sauerstoff ist in Form von unterschiedlichen Oberflächengruppen in kohlenstoffbasierten Materialien gebunden. Abb. 3-1 zeigt ein Kohlenstoffgerüst mit verschiedenen Oberflächenoxigenaten.

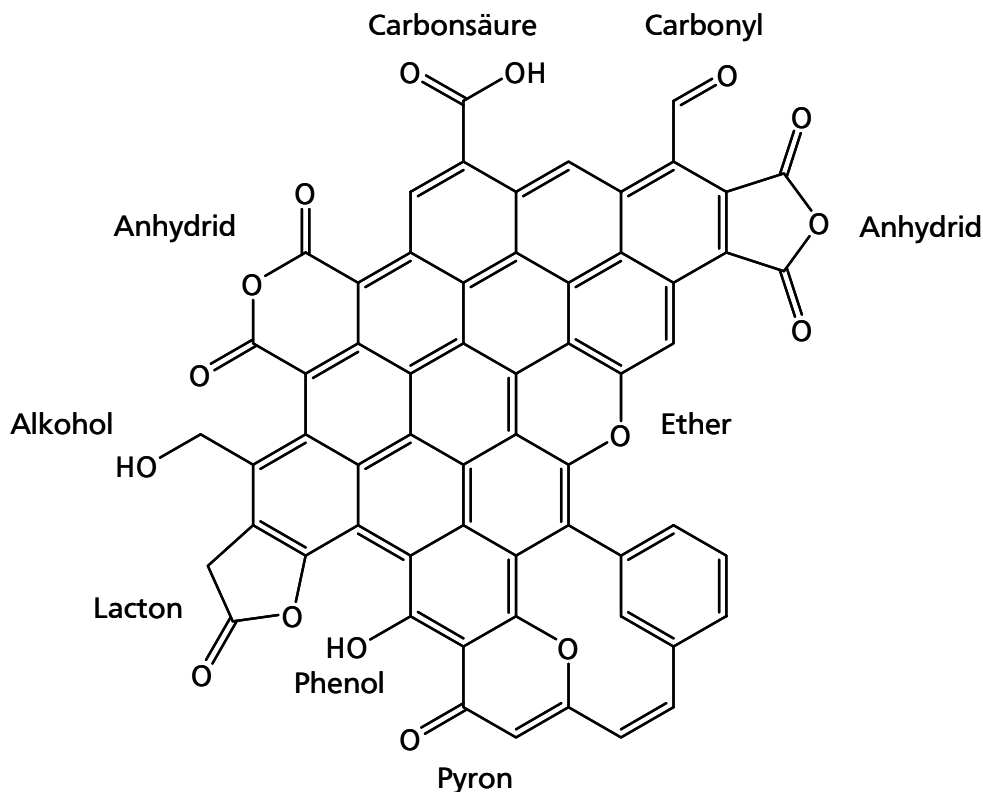


Abb. 3-1: Auf kohlenstoffbasierten Materialien vorkommende sauerstoffhaltige Oberflächengruppen.

Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen auf Aktivkohle entstehen entweder während der Aktivierung des Precursors oder durch eine nachträgliche Modifizierung. Dabei produzieren aber nicht alle Oxidationsmittel die gleiche Art und Anzahl an Oberflächengruppen. So werden z.B. durch die Verwendung von HNO_3 außer Oberflächenoxiden auch stickstoffhaltige Oberflächengruppen gebildet.

Die Oberflächengruppen unterscheiden sich voneinander in ihrer Zersetzungstemperatur und der Art ihrer Zersetzungsgase sowie dem pH-Wert der wässrigen Suspension des Feststoffs. Diese charakteristischen Eigenschaften sind für einige funktionelle Gruppen in Tab. 3-1 aufgeführt.

Tab. 3-1: Zusammenstellung einiger charakteristischer Größen von funktionellen Gruppen auf kohlenstoffbasierten Substraten.

Oberflächen- gruppe	wässrige Suspension	Zersetzungs- gase	Zersetzungs- temperatur / °C	Literatur
Carbonsäure	stark sauer	CO_2	100 - 250	[Zhu 1994, Zie 1996]
Anhydrid	stark sauer	CO / CO_2	350 - 450	[Zie 1996, Hay 2000]
Phenol	sauer	CO	600 - 700	[Zie 1996, Kun 2008]
Lacton	schwach sauer	CO_2	350 - 600	[Zie 1996, Hay 2000]
Carbonyl	schwach sauer	CO	370 – 900	[Hay 2000, Sur 1993]
Pyron	basisch	CO	> 900	[Hay 2000, Zie 1996]

Die verschiedenen charakteristischen Eigenschaften der Oberflächengruppen werden bei ihrer Analyse mit chemischen Methoden genutzt. Zu den chemischen Charakterisierungsmethoden zählen die Neutralisationstitation (Titration nach Boehm), die temperaturprogrammierte Desorption (TPD) und die spezifische Derivatisierung einzelner Oberflächengruppen. Auch mit Hilfe spektroskopischer Methoden wie Photoelektronen- und IR-Spektroskopie (Transmission, abgeschwächte Totalreflexion, diffuse Reflexion) lassen sich die Oberflächenoxide analysieren. Diese Methoden haben den Vorteil, dass In-situ-Untersuchungen zur Bildung von Oberflächengruppen möglich sind. Im Folgenden werden einige ausgewählte Methoden genauer vorgestellt.

Titration nach Boehm

Eine klassische und häufig verwendete Methode zur Quantifizierung von Oberflächenoxigenaten ist die Titration nach Boehm [Boe 2002]. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Acidität können saure Oberflächenoxigenate, wie Carboxyl-, Anhydrid-, Lacton- und Phenolgruppen, durch Titration mit NaOH, NaHCO₃, Na₂CO₃ oder auch C₂H₅ONa analysiert werden. Die quantitative Bestimmung der basischen Gruppen ist durch eine Titration mit HCl möglich. Ein großer Nachteil dieser Methode ist, dass nicht alle Oberflächengruppen erfasst werden (partielle Titration). Dies kann verschiedene Ursachen haben. Zum einen reagieren nicht alle Oberflächenoxide mit den Alkalilösungen (Carbonyl- und Ethergruppen), und zum anderen können sich die Oberflächengruppen in zu kleinen Poren befinden [Dom 2002]. Ein weiterer Nachteil ist der enorme zeitliche Aufwand bei der Titration.

Temperaturprogrammierte Desorption

Das Prinzip der temperaturprogrammierten Desorption (TPD) beruht darauf, dass die verschiedenen Oberflächengruppen unterschiedliche Zersetzungstemperaturen und -gase aufweisen. Jeder Oberflächengruppe kann eine Desorptionstemperatur zugeordnet werden, bei der ihre entsprechenden Zersetzungsgase (z.B. CO₂, CO) desorbieren. Die Probe wird im Vakuum bzw. im Intergasstrom mit einer konstanten Heizrate, meist 10 K min⁻¹, aufgeheizt und die freigesetzten Gase werden spektroskopisch, zum Beispiel mit Hilfe eines Massenspektrometers, analysiert. Im Gegensatz zur Titration können bei der TPD alle Oberflächengruppen analysiert werden. Es ist allerdings aufgrund der Überlappung der Desorptionsbereiche und der Erfassung des Gesamtstoffmengenstroms des jeweiligen Zersetzungsgases schwierig, direkt Informationen über die Art und Anzahl der einzelnen funktionellen Gruppen zu erhalten. Da nur die Gesamtmenge der Oberflächengruppen erfasst wird, ist die aus TPD-Experimenten erhaltene quantitative Information geringer als bei einer Titration. Es bietet sich deshalb an, die Ergebnisse der TPD mit denen der Titration nach Boehm zu verknüpfen. Ein Beispiel für eine solche Vorgehensweise ist eine Studie von Salame und Bandosz [Sal 2001]. In ihrer Untersuchung der Oberflächenchemie von Aktivkohlen kombinierten sie die Informationen aus TDP-Experimenten, potentiometrischen und Boehm-Titrationsen. Die TPD-Spektren enthalten die Gesamtmenge der freigesetzten Gase. Unter der Annahme, dass bei der Desorption nur CO₂ und CO entstehen, wurden die Spektren entfaltet und die verschiedenen Peaks entsprechend ihrer zugehörigen Temperatur einem der beiden Gase zugeordnet. Die so aus der TPD

gewonnene Konzentration aller Oberflächengruppen liegt allerdings höher als die titrimetrisch bestimmten Konzentrationen. Als Erklärung hierfür führen Salame und Bandosz die Begrenzung der Titration nach Boehm auf Carbonsäuren, Lactone, Phenole und basische Gruppen an, wohingegen Carbonyle und Ether nicht berücksichtigt werden. Zudem konnten sie zeigen, dass es durch den Vergleich der Ergebnisse möglich ist auch Oberflächengruppen mit Heteroatomen ungleich Sauerstoff zu detektieren. Aufgrund einer auffallend großen Abweichung der Konzentrationen aus TPD und Titration bei Proben, die mit HNO_3 modifiziert wurden, folgerten Salame und Bandosz, dass weitere Oberflächengruppen vorliegen müssen. Diese Vermutung konnte durch IR-spektroskopische Messungen bestätigt werden [Sal 2001].

Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie (XPS) wird die Bindungsenergie eines emittierten Elektrons gemessen. Sie ist abhängig von der Atomart und der chemischen Umgebung des Atoms aus dem das Elektron stammt. Die Unterschiede zwischen den Bindungsenergien der verschiedenen Oberflächenoxigenaten sind klein verglichen mit der Halbwertsbreite des Peaks. Daraus resultiert eine Überlappung der Peaks, was eine Entfaltung der Spektren nötig macht. Von Vorteil ist, dass bei der XPS die relativen Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Gruppen abgeschätzt werden können. Langley et al. gelang die Quantifizierung von Oberflächengruppen auf kohlenstoffhaltigen Substraten mit XPS durch die Derivatisierung verschiedener Oberflächengruppen mit fluorhaltigen Substanzen. Hierdurch entsteht ein F(1s)-Peak, der der derivatisierten Gruppe zugeordnet werden kann. Durch den Zusatz von Trifluoressigsäureanhydrid werden die Hydroxylgruppen zu Estergruppen umgesetzt. Abb. 3-2 zeigt die XPS-Spektren vor und nach der Reaktion.

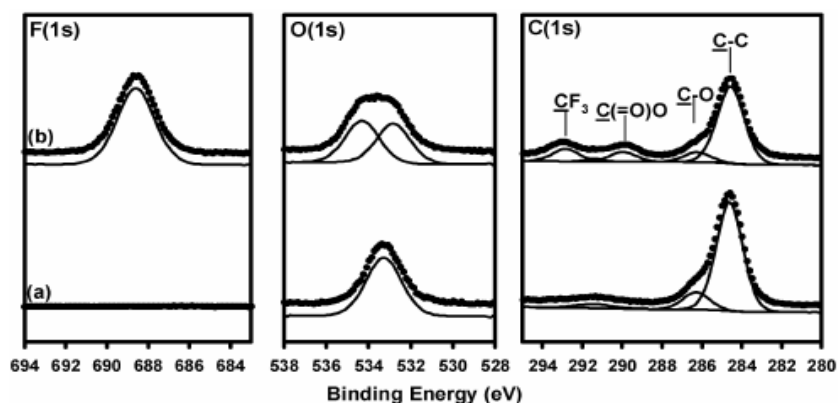


Abb. 3-2: XPS-Messungen vor (a) und nach (b) der Behandlung mit Trifluoressigsäureanhydrid (aus: [Lan 2006]).

Vor der Derivatisierung wird nur ein O(1s)-Peak der OH-Gruppe beobachtet, wohingegen nach der Behandlung mit Trifluoressigsäureanhydrid der O(1s)-Peak mit zwei Einzelbanden angepasst werden kann. Diese Einzelbanden werden den zwei verschiedenen Sauerstoffspezies O-C und O=C im entstandenen Ester zugeordnet. Auch der C(1s)-Peak ändert sich durch die Veresterung der Hydroxylgruppe. Vor der Reaktion kann der Peak mit zwei Einzelbanden angepasst werden (C-O und C-C). Zudem gibt es einen sehr schwachen Peak bei höheren Bindungsenergien. Durch die Veresterung entstehen im Bereich höherer Bindungsenergien zwei weitere Peaks, so dass der C(1s)-Peak statt mit zwei nun mit vier Einzelbanden angepasst werden muss. Die zwei neuen Peaks entsprechen den O-C=O und CF₃-Spezies. Nach dem gleichen Prinzip konnten außer Hydroxylgruppen auch Carbonsäure- und Carbonylgruppen analysiert werden [Lan 2006].

Infrarot-Spektroskopie

Eine Reihe von Veröffentlichungen behandelt die Charakterisierung von Kohlenstoffmaterialien mittels FT-IR-Spektroskopie (z.B. [Zaw 1989, Gom 1999, Dom 2002]). Allerdings erfolgte meist nur eine qualitative Zuordnung der Oberflächengruppen anhand von Transmissionsspektren. In einer neueren Untersuchung haben Geng et al. die Carbonsäuregruppen und die Aromatizität in Kohlen mittels FT-IR-Spektroskopie analysiert. Die Proben wurden mit KBr vermahlen und zur Analyse zu Presslingen geformt. In der Region von 1800 – 1500 cm⁻¹ wurden die Spektren mit neun Gaußfunktionen angepasst. Zur Bestimmung des absoluten Carbonsäure-Gehalts in der Probe wurde eine Kalibriergerade mit KBr-Presslingen unterschiedlicher Konzentrationen verschiedener Carbonsäuren aufgenommen. Aus den Kalibriergeraden der einzelnen Carbonsäuren wurden verschiedene molare Absorptionskoeffizienten bestimmt. Zur Quantifizierung der Carbonsäuregruppe wurde der Mittelwert der molaren Absorptionskoeffizienten von $9,5 \cdot 10^5$ verwendet [Gen 2009]. Aufgrund der hohen Eigenabsorption von Kohlenstoffmaterialien müssen für die Aufnahme von IR-Transmissionsspektren solcher Proben KBr-Presslinge oder Nujol-Verreibungen verwendet werden. Zudem sind keine In-situ-Untersuchungen möglich.

Die Diffuse-Reflexions-Infrarot-Fourier-Transformations-Spektroskopie (DRIFTS) hat sich für die Untersuchung der Oberflächenchemie kohlenstoffbasierter Substrate bereits als geeignet erwiesen (z.B. [Fan 1993, Mel 1991, Dan 1998]). Mit ihr kann die Oberfläche direkt, ohne Ausübung von mechanischem Druck auf die Probe, analysiert werden. Zudem

können die Änderungen auf der Oberfläche in-situ verfolgt werden. Die Zuordnung der Banden zu bestimmten Oberflächengruppen erfolgt auf der Basis der IR-Absorptionsbanden funktioneller Gruppen in organischen Molekülen. Die in der Literatur beschriebenen Bandenlagen einzelner funktioneller Gruppen sind in Tab. 3-2 zusammengefasst.

Tab. 3-2: Überblick über die Zuordnung verschiedener Bandenlagen zu bestimmten Oberflächengruppen.

Struktureinheit	Bandenlagen / cm^{-1}			Literatur
C-O (Ether)	1000 – 1300			[Fan 1993, Zhu 1994]
Alkohol	1049 – 1276		3200 – 3640	[Fan 1993, Mor 1997]
Phenol C-OH	1000 – 1220			[Fan 1993, Mor 1997]
Phenol O-H	1160 – 1200		2500 – 3620	[Fan 1993]
C=C		1585 – 1620		[Fan 1993, Mel 1991]
Chinon		1550 – 1680		[Fan 1993, Zie 1996]
Lacton	1160 – 1370	1675 – 1790		[Fan 1993, Zhu 1994]
Carbonsäure	1120 – 1200	1665 – 1760	2500 – 3300	[Fan 1993, Zhu 1994]
Anhydrid	980 – 1300	1740 – 1880		[Fan 1993, Mel 1991]
C-H	720 – 1500		2800 – 3000	[Dan 1998, Hes 1995]
-OH, freie OH			2100 – 3550	[Mel 1991, Zie 1996]

Aufgrund der überlagerten Absorptionsbanden der einzelnen Oberflächengruppen sind weitere Analysemethoden zur Aufklärung der Spektren nötig. Dies kann zum Beispiel durch die Kombination von DRIFTS- und TPD-Experimenten erfolgen. Zhuang untersuchte die Oberflächenoxigenate, die bei der Vergasung von Kohlenstoffen entstehen, mit einer Kombination von DRIFTS und TPD. Er konnte zeigen, dass mit zunehmender Vergasungsdauer drei Banden im DRIFT-Spektrum anwachsen, die Lacton- und Anhydridgruppen (1770 cm^{-1}), Carbonylgruppen (1610 cm^{-1}) und Ethergruppen (1250 cm^{-1}) zugeordnet wurden. Die bei der TPD freigesetzte Menge an CO übersteigt die des CO_2 um ein Vielfaches. Daraus wurde gefolgert, dass in diesem Fall der Großteil der Oberflächengruppen als Carbonyl- und Ethergruppen vorliegt. Auch die DRIFT-Spektren der getemperten Proben zeigen mit steigender Endtemperatur eine Abnahme der Bande bei 1770 und 1610 cm^{-1} . Die Bande um 1250 cm^{-1} bleibt jedoch auch bei 750°C noch erhalten. Als weitere Methode zur Charakterisierung der Oberflächengruppen wurden XPS-Experimente durchgeführt. Um die Änderung des C(1s)-Peaks deutlicher

hervorzuheben, wurde mit Hilfe des Spektrums der unbehandelten Probe ein Differenzspektrum aufgenommen. Es konnte mit steigender Tempertemperatur eine Abnahme des Peaks bei 289 eV, der einer -COO- Gruppe zugeschrieben wird, verfolgt werden. Diese Beobachtung bestätigt die Anwesenheit von Lacton- und Anhydridgruppen und die Zuordnung dieser Gruppen im DRIFT-Spektrum bei 1770 cm^{-1} [Zhu 1994].

Figueiredo et al. beschreiben die Analyse von Oberflächengruppen mittels einer Methodenkombination aus XPS, DRIFTS und TPD. Sie modifizierten eine Aktivkohle mit verschiedenen gasförmigen und flüssigen Substanzen und durch thermische Behandlung. Aufgrund der Unterschiede in den TPD-Profilen von CO und CO_2 folgerten sie, dass bei der Oxidation in der Gasphase vor allem Anhydride, Lactone, Carbonyle und Phenole gebildet werden, wohingegen bei der Flüssigphasenoxidation vermehrt Carbonsäuren entstehen. Durch die thermische Behandlung der oxidierten Aktivkohle verändert sich die Oberflächenchemie der Probe. Diese lässt sich in den Ex-situ-DRIFT-Spektren erkennen (Abb. 3-3).

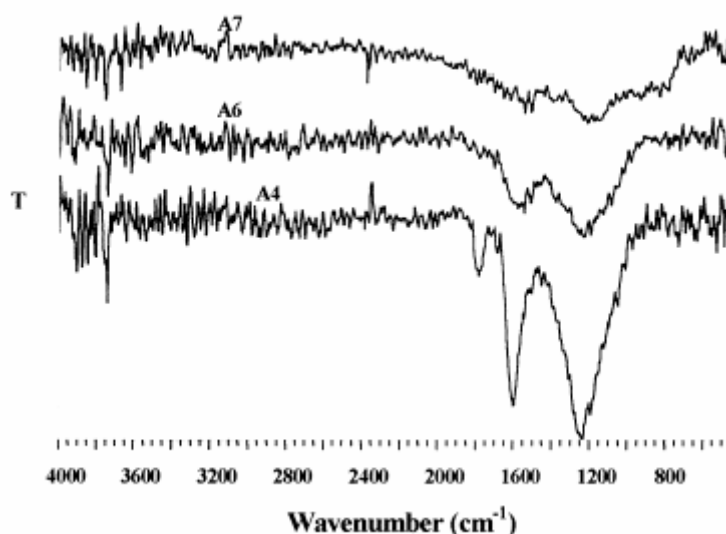


Abb. 3-3: Ex-situ-DRIFT-Spektren einer oxidativ modifizierten Aktivkohle (5 % O_2 , 10 h bei 689 K) vor (A4) und nach einer TPD (unter N_2) bis zu unterschiedlichen Endtemperaturen: 600 °C (A6) und 750 °C (A7) (aus [Fig 1999]).

Im Spektrum der oxidierten Aktivkohle (A4) sind drei Banden zu erkennen. Sie werden von Figueiredo et al. den C=O -Schwingungen in Lactonen und Anhydriden (1750 cm^{-1}), Chinonen (1600 cm^{-1}) und C-O -Schwingungen in Ethern, Lactonen, Phenolen und Anhydriden (1250 cm^{-1}) zugeordnet. Durch die thermische Behandlung bis 600 bzw. 750 °C verschwindet der Peak bei 1750 cm^{-1} und auch die anderen beiden Banden nehmen

deutlich ab. Durch die Kombination dieser Beobachtungen mit den Ergebnissen aus temperaturprogrammierten Desorptionen können weitere Informationen über die Oberflächengruppen gewonnen werden. Die quantitative Auswertung der TPD-Spektren gelang über die Entfaltung der Spektren mit Gauß-Funktionen (Beispiel in Abb. 3-4).

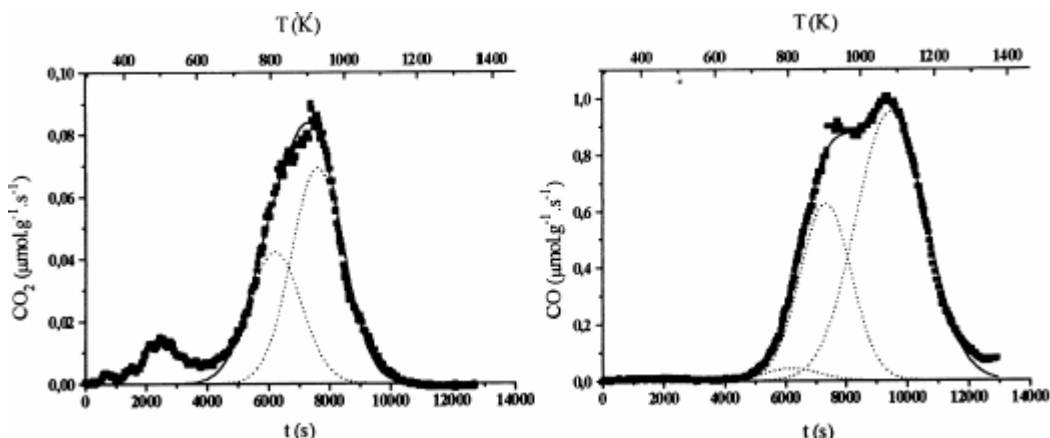


Abb. 3-4: Entfaltete TPD-Profile für CO₂ (links) und CO (rechts) einer oxidativ modifizierten Aktivkohle (5 % O₂, 6 h bei 689 K) (aus [Fig 1999]).

Das CO₂-Profil wurde mit zwei Gauß-Funktionen bei 811 und 929 K angepasst, wobei jedoch der kleine Peak bei etwa 500 K unberücksichtigt blieb. Die Halbwertsbreiten der beiden Gauß-Funktionen sind gleich. Für die Anpassung des CO-Profiles wurden drei Gauß-Funktionen verwendet (812, 904 und 1107 K). Aufgrund der Zersetzungstemperaturen und -gase wurden die Einzelfunktionen bestimmten Oberflächengruppen zugeordnet. Anhydride zersetzen sich demnach bei 811 K, Lactone bei 929 K, Phenole bei 904 K und Carbonyle bzw. Chinone desorbieren bei 1107 K. Durch Integration der zugehörigen Gauß-Funktion wurde die Fläche unter der Kurve berechnet. Dadurch ist es möglich, den Gehalt der jeweiligen Oberflächengruppe abzuschätzen. Es zeigte sich eine gute Übereinstimmung des Gesamt-Sauerstoffgehalts aus den TPD-Ergebnissen mit dem über eine Elementaranalyse ermittelten [Fig 1999].

Im Rahmen ihrer Untersuchungen der Oxidation von Kohle mit Luft simulierten Koch et al. die erhaltenen Ex-situ-DRIFT-Spektren im Bereich von 1890 – 1505 cm⁻¹ mit 12 Gauß-Funktionen. Für die Bandenanpassung wurde für die Position ein bestimmtes Intervall definiert und die Halbwertsbreite der Gauß-Funktionen festgelegt. Die Bandenhöhe konnte frei variieren (Abb. 3-5).

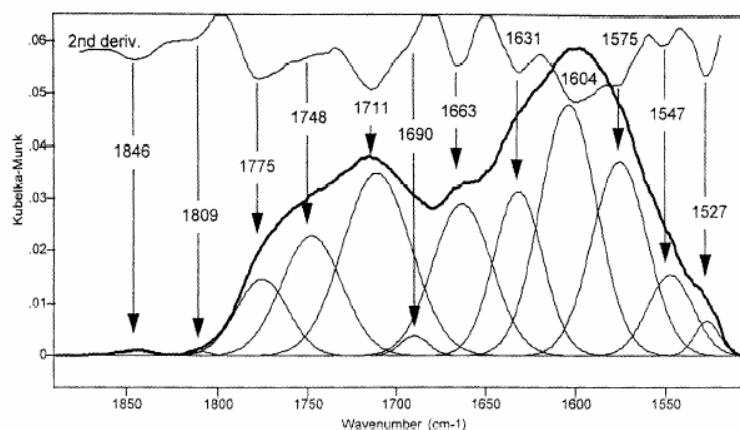


Abb. 3-5: Beispiel für die Simulation eines Ex-situ-DRIFT-Spektrums im Bereich $1890 - 1505 \text{ cm}^{-1}$ mit 12 Einzelfunktionen (aus: [Koc 1998]).

Basierend auf der Simulation des Spektrums war es Koch et al. möglich die Entwicklung einzelner Banden bei unterschiedlicher Temperatur bzw. Reaktionsdauer zu verfolgen. Dabei wurde beobachtet, dass mit steigender Temperatur die Lacton-, Anhydrid-, Keton-, Carboxyl- und Esterbanden wachsen wohingegen die konjugierten Ketone und Chinone keinen klaren Trend zeigen [Koc 1998]. Allerdings wurden auch in dieser Studie keine quantitativen Aussagen auf Grundlage der Simulation der DRIFT-Spektren gemacht.

3.2 Aktivkohle

Aktivkohle wurde als eine Modellsubstanz für die Untersuchung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen verwendet. Das folgende Kapitel behandelt die Herstellung und Verwendung sowie die Struktur der Aktivkohle.

Definition, Herstellung und Verwendung

Die IUPAC definiert Aktivkohle als ein poröses, kohlenstoffbasiertes Material, das zur Verbesserung seiner Adsorptionseigenschaften mit Gasen – zum Teil unter Zusatz von Chemikalien wie ZnCl_2 – vor, während oder nach der Carbonisierung, behandelt wird [IUP 1995]. Aktivkohlen sind ungiftig und weisen eine hohe innere Oberfläche auf ($> 400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Das Porenvolumen ist $> 0,2 \text{ mL g}^{-1}$, wobei die Porenradien von 0,3 bis zu mehreren Tausend nm variieren [Hen 2002].

Weltweit gibt es mehr als 100 Hersteller von Aktivkohlen, wobei schon allein die zehn größten Produzenten 70 % der weltweiten Kapazitäten stellen. Abb. 3-6 zeigt die Anwendungsgebiete von Aktivkohle.

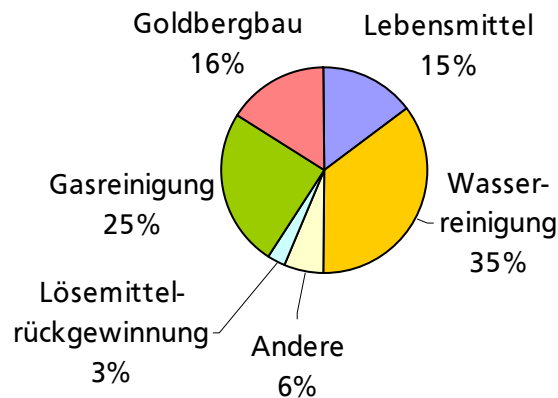


Abb. 3-6: Gas- und Flüssigphasenanwendungen von Aktivkohle [Hen 2002].

Von den 1998 verbrauchten 0,45 Mt Aktivkohle wurde über die Hälfte zur Gas- und Wasserreinigung eingesetzt [Hen 2002]. Der jährliche Anstieg der Nachfrage wurde 1998 mit 2-3 % geschätzt, was für 2010 einen Verbrauch von rund 0,61 Mt ergäbe (mit 2,5 % Anstieg pro Jahr). Die größten Wachstumsbereiche sind unter anderem die Wasseraufbereitung und die Abgasreinigung [Hen 2002]. Ein weiteres wichtiges Anwendungsgebiet ist der Einsatz von Aktivkohle als Katalysator und Katalysatorträger.

Als Ausgangsstoffe für Aktivkohlen werden kohlenstoffhaltige Materialien wie Holz, Torf, Kokosnussschale und auch Kohle verwendet. Die Herstellung erfolgt entweder durch chemische oder durch Gas-Aktivierung der kohlenstoffhaltigen Rohstoffe in Mehretagen- oder Drehrohröfen bzw. in mehrstufigen Wirbelschichtreaktoren. Bei der chemischen Aktivierung wird das unverkohlte Material mit einer dehydratisierenden Substanz (z.B. Phosphorsäure oder Zinkchlorid) gemischt und unter Inertgas auf 400 – 1000 °C erhitzt. Nach der Entfernung des Aktivierungsreagenz wird eine poröse Aktivkohle mit einer dem Startmaterial ähnlichen Struktur erhalten. Die Gas-Aktivierung erfolgt durch partielle Vergasung des carbonisierten Aktivkohle-Precursors mit Wasserdampf oder CO₂ bei 800 – 1000 °C. Aufgrund der teilweisen Zersetzung des Precursors entstehen kleine Poren im Ausgangsmaterial und die innere Oberfläche wird vergrößert. Durch geeignete Wahl des Ausgangsmaterials und der Prozessbedingungen (Reaktortyp, Verweilzeit, Temperatur) lassen sich die Oberflächengruppen, das Porenvolumen sowie die Porengrößenverteilung

und somit die anwendungstechnischen Eigenschaften variieren. Bei der Herstellung von Aktivkohlen aus Rohstoffen mit sehr hohem Kohlenstoffgehalt (z.B. Steinkohle) ist eine oxidative Vorbehandlung mit Luft bei 150 – 350 °C nötig. Im Anschluss wird das Material bei 900 °C unter Inertgas pyrolysiert und der entstandene Aktivkoks durch Wasserdampf-Aktivierung in die Aktivkohle überführt [Hen 2002].

Struktur

Aktivkohlen zählen zu der Gruppe der mikrokristallinen Kohlenstoffe. Die Aktivkohle ist aus kleinen Graphitkristalliten aufgebaut, die wiederum aus 3 – 4 Kohlenstoff-6-Ringschichten bestehen. Die Orientierung der einzelnen Schichten ist wahllos und entspricht nicht der typischen Graphitstruktur. Der Platz zwischen den Kristalliten wird von amorphen Kohlenstoffstrukturen ausgefüllt. Diese C-Atome sind mit anderen C- oder Heteroatomen verknüpft [Hen 2002]. Die Ränder der Schichtpakete in den Kristalliten sind nicht abgesättigt und stellen aktive Zentren dar. Bereits bei niedrigen Temperaturen können Sauerstoff und Wasserstoff aus der Atmosphäre mit diesen aktiven Zentren saure und basische Oberflächenoxide bilden. Maßgebend für Menge und Art der Oberflächengruppen einer Aktivkohle sind die Prozessbedingungen bei der Herstellung sowie das Ausgangsmaterial.

Bei der Pyrolyse organischer Materialien entstehen je nach Precursor graphitierende und nicht-graphitierende Kohlenstoffmaterialien. Die graphitierenden Kohlenstoffe sind im Allgemeinen weich, nicht porös und haben eine relativ hohe Dichte. Durch Hochtemperaturbehandlung bei 2200 – 3000 °C ist es möglich, sie in kristallinen Graphit zu überführen. Die nicht-graphitierenden Kohlenstoffmaterialien hingegen werden auch bei Temperaturen oberhalb von 3000 °C nicht in kristallinen Graphit transformiert. Sie sind hart, besitzen eine sehr hohe innere Oberfläche und sind mikroporös. Durch chemische oder physikalische Aktivierung kann die Oberfläche noch erhöht werden und man erhält Aktivkohle. Generell lässt sich sagen, dass die Precursoren nicht-graphitierender Kohlenstoffe aus Substanzen mit weniger Wasserstoff aber mehr Sauerstoff sind als die Precursoren graphitierender Kohlenstoffe. Außerdem entstehen letztere Kohlenstoffmaterialien meist aus einem flüssigen Zustand der Precursoren bei Temperaturen von 400 – 500 °C. Harris et al. untersuchten die Struktur von einem nicht-graphitierenden Kohlenstoffmaterial aus Saccharose vor und nach einer Hochtemperaturbehandlung bei 2300 °C mittels HR-TEM. Vor der Temperaturbehandlung

zeigte die Substanz eine ungeordnete Struktur aus einzelnen, gekrümmten Kohlenstoffschichten ohne erkennbare Graphitisierung. Danach liegt ein poröses Material vor, in dem Graphenschichten von 1 – 2 nm Dicke und 5 – 15 nm Länge die Poren umschließen. Weiterhin konnte ein Effekt der Herstellungstemperatur auf die Eigenschaften des nicht-graphitierenden Kohlenstoffs beobachtet werden. Die spezifische Oberfläche der Probe nimmt mit steigender Temperatur rapide ab. Da jedoch auch die Dichte des Materials mit der Temperatur abnimmt, wird vermutet, dass ein hoher Anteil an „geschlossenen“ Poren in der temperaturbehandelten Substanz vorliegt [Har 2005].

Trotz der großen wirtschaftlichen Bedeutung von Aktivkohle ist ihre atomare Struktur bisher nicht vollständig aufgeklärt. 1951 stellte Franklin ein erstes Strukturmodell für graphitierende und nicht-graphitierende Kohlenstoffmaterialien vor [Fra 1951]. Die Grundeinheit besteht aus einigen Graphenschichten, die kleine graphitische Kristalle bilden. Diese sind untereinander quervernetzt, wobei über die Natur der Vernetzung keine Aussagen gemacht werden.

Neutronenbeugungsexperimente legen nahe, dass nicht-graphitierende Kohlenstoffmaterialien ausschließlich aus sp^2 -hybridisierten C-Atomen bestehen. Raman-Spektren von bei 1000 – 2300 °C pyrolysierten Saccharose zeigen die Existenz von Fulleren-ähnlichen Elementen. Auch neuere HRTEM- und Röntgenbeugungs-Untersuchungen deuten stark darauf hin, dass die nicht-graphitierenden Kohlenstoffmaterialien eine den Fullerenen verwandte Struktur aufweisen (vgl. Abb. 3-7).

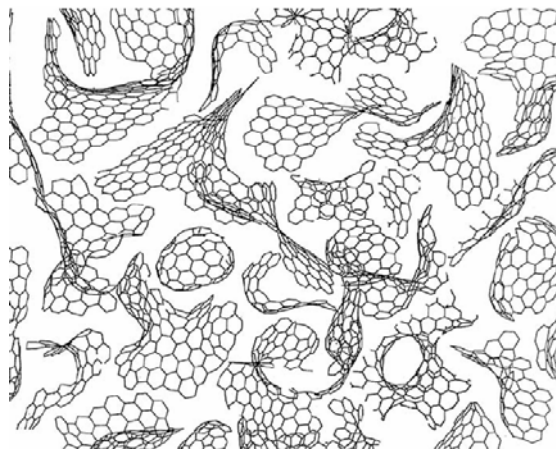


Abb. 3-7: Schematische Darstellung einer Fulleren-verwandten Aktivkohlestruktur nach Harris et al. (aus [Har 2005]).

Die Struktur besteht aus Fragmenten gebogener Kohlenstoffschichten, in denen 5- und 7-Ringe wahllos in das Netzwerk aus 6-Ringen eingebaut sind. Durch die Krümmung der Kohlenstoffschichten entstehen Mikroporen von ähnlicher Größe wie sie auch bei typischen nicht-graphitierenden Kohlenstoffen gefunden werden [Har 2005]. Eine solche Struktur würde neben der Mikroporosität eine Reihe anderer Eigenschaften der Aktivkohle erklären, wie z.B. die Härte der Aktivkohle. Harris bestimmte mittels HR-TEM-Bildern das Verhältnis von 5- zu 6-Ringen in einer bis 2000 °C aufgeheizten Aktivkohle zu etwa 1:50, wobei der Ursprung der 5-Ringe bislang noch unerforscht ist [Har 2008].

3.3 Ozon

Ozon wird auf Grund seiner hohen Reaktivität häufig als Oxidationsmittel verwendet und hat sich auch bei der oxidativen Modifizierung von kohlenstoffbasierten Substanzen bewährt. Deshalb wurde in dieser Arbeit Ozon zur Einführung sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen auf den untersuchten Substanzen eingesetzt. Im Folgenden wird ein kurzer Überblick zur Ozonherstellung und –verwendung, zu seinem Vorkommen und über den Mechanismus der Ozonolyse gegeben.

3.3.1. Herstellung und Vorkommen

Ozon, 1840 von Schönbein entdeckt, kann über eine elektrische Entladung (stille Corona-Entladung) oder durch Bestrahlung mit UV-Licht aus Luft bzw. Sauerstoff hergestellt werden. Bei der Corona-Entladung reagiert ein energiereiches Elektron mit einem Sauerstoffmolekül. Dabei wird die Energie übertragen, so dass ein energiearmes Elektron und zwei Sauerstoffatome resultieren. Durch die Reaktion eines dieser Sauerstoffatome mit einem weiteren Sauerstoffmolekül wird Ozon gebildet. Die Variation der Ozonkonzentration kann über die am Ozonisator angelegte Spannung erfolgen. Nachteile bei der Ozonherstellung sind der hohe Energieverbrauch (Abb. 3-8) und die damit verbundenen Kosten.

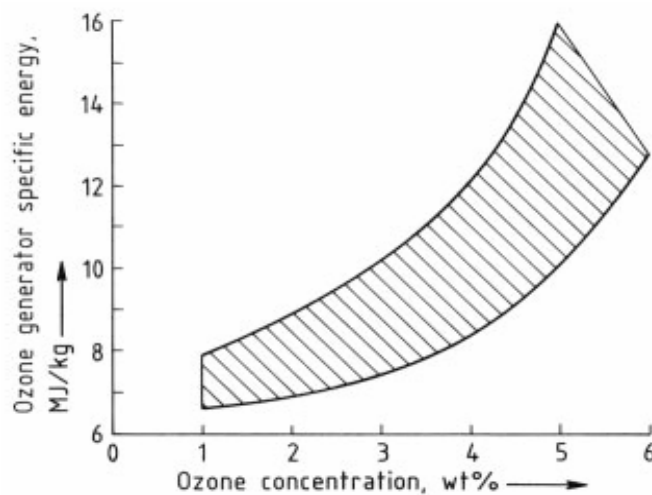


Abb. 3-8: Energieverbrauch eines industriellen Ozonisators bei der Ozonherstellung in Abhängigkeit von der produzierten Ozonkonzentration (aus [Kir 2005]).

In der Natur kommt Ozon in der Stratosphäre vor. Dort wird es in der Ozonschicht durch Sonnenlicht sowohl gebildet als auch zersetzt. Strahlung mit einer Wellenlänge von 240 bis 300 nm zersetzt ein Sauerstoffmolekül in seine zwei Atome, die je mit einem weiteren Sauerstoffmolekül zu Ozon reagieren (Abb. 3-9).

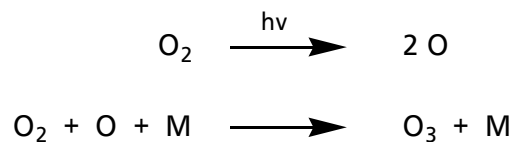


Abb. 3-9: Bildung von Ozon in der Stratosphäre, M = Stoßpartner [Hol 1995].

Wird Strahlung der Wellenlängen 200 bis 600 nm von Ozon absorbiert, zerfällt dieses wieder in ein O₂-Molekül und ein O-Atom. Durch die Reaktion von einem O-Atom mit Ozon werden dann zwei Sauerstoffmoleküle gebildet (Abb. 3-10).

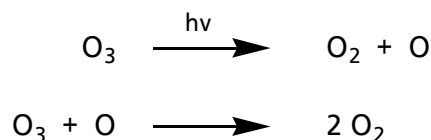


Abb. 3-10: Zersetzung von Ozon in der Stratosphäre [Hol 1995].

Bei Zimmertemperatur zersetzt sich Ozon mit einer Halbwertszeit von 160 h langsam zu Sauerstoff. Mit steigender Temperatur nimmt die Halbwertszeit jedoch rapide ab. So beträgt sie bei 100 °C 210 s und bei 250 °C nur noch 0,03 s [Oya 2000]. Für die Zersetzung in der Gasphase ohne UV – Strahlung wurde 1906 der folgende Mechanismus von Jahn formuliert (Abb. 3-11) [Jah 1906].

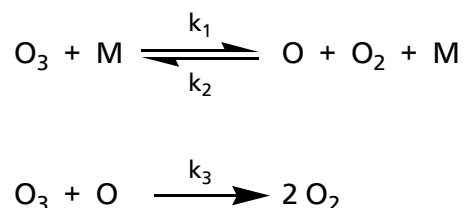


Abb. 3-11: Mechanismus der Ozonzersetzung nach Jahn, mit M = Stoßpartner [Jah 1906].

Verwendung findet Ozon heute vor allem in der Wasseraufbereitung und –desinfektion sowie zur Abwasserreinigung. Eine weitere Anwendung ist der Einsatz von Ozon als Chlor-Ersatz für das Bleichen von z.B. Papier.

3.3.2. Mechanismus der Ozonolyse

Die Ozonolyse, d.h. der elektrophile Angriff des Ozons an eine C=C-Bindung, ist eine der bedeutendsten Reaktionen von Ozon. Sie hat den Vorteil, dass unter relativ milden Bedingungen eine C=C-Bindung quantitativ gespalten wird. Die entstehenden Carbonylprodukte sind abhängig von der Struktur der Edukte, den Reaktionsbedingungen und der Aufarbeitung. Die Reaktion verläuft über drei Stufen, bestehend aus einer Abfolge von drei 1,3-dipolaren Reaktionen (Addition, Spaltung, Addition). Es entsteht zunächst ein Primärozonid, das sich über das Criegee-Intermediat zu einem Ozonid umwandelt. Die ersten beiden Reaktionen sind irreversibel und dienen der Spaltung der Doppelbindung. Die treibende Kraft bei der Ozonolyse ist die Bildung einer C–O-Bindung auf Kosten einer O–O- und einer C–C-Bindung. Die stark exotherme Reaktion weist eine Reaktionswärme von rund 419 kJ mol⁻¹ auf, die aus gleichen Teilen aus der Bildung des Primärozonids und dessen Zerfall besteht. In Abb. 3-12 sind einige Reaktionswege des Criegee-Intermediats bei der Flüssigphasen-Ozonolyse eines Olefins gezeigt.

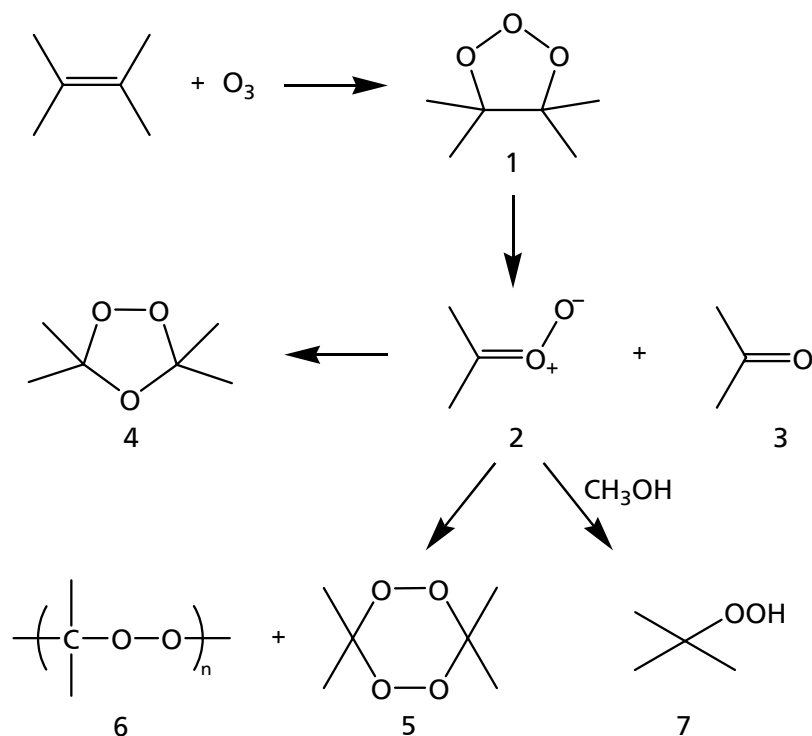


Abb. 3-12: Reaktionswege des Criegee-Intermediats 2 bei der Ozonolyse nach [Mur 1968].

Im ersten Reaktionsschritt wird durch eine 1,3-dipolare Cycloaddition des Ozons an die C=C-Bindung das Primärozonid **1** (1,2,3-Trioxolan) gebildet. Dieses ist aufgrund fehlender Resonanzstabilisierung nicht stabil und ein noch stärkeres Oxidationsmittel als Ozon. Durch die Zersetzung des Primärozonids entstehen eine Carbonylverbindung **3** und das Criegee-Intermediat **2**. Das zwitterionische Criegee-Intermediat ist sehr energiereich und kann auf verschiedenen Reaktionswegen weiterreagieren. Durch Dimerisierung bzw. Oligomerisierung entsteht in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen und der Struktur des Olefins das Dimer **5** bzw. oligomere Ozonide **6**. Wird die Ozonolyse in einem protischen Lösemittel wie Methanol durchgeführt, kann durch die Addition der Methoxygruppe Verbindung **7**, ein geminales Methoxyhydroperoxid, entstehen. Der Hauptreaktionsweg des Criegee-Intermediats führt durch Rekombination des Zwitterions **2** mit der Carbonylverbindung **3** zur Bildung des Ozonids **4** (1,2,4-Trioxolan).

Für die Ozonolyse von Ethen in der Gasphase schlagen Harding und Goddard basierend auf energetischen Berechnungen anstelle des Zwitterions eine diradikalische Struktur des Criegee-Intermediats vor. Die Berechnungen zeigen, dass Substituenten und die Durchführung der Reaktion in Lösung einen deutlichen Effekt auf die bevorzugte Struktur des Intermediats haben. Das bei der Reaktion eines Monoalken mit Ozon in der Gasphase

entstehende, schwingungsangeregte Primärozonid zerfällt in ein biradikalisches Criegee-Intermediat. Dieses kann aufgrund der hohen Schwingungsenergie auf mehr Wegen abreagieren als das zwitterionische Pendant in Lösung [Har 1978, Atk 1984].

Neben den drei in Abb. 3-12 gezeigten Reaktionswegen des Criegee-Intermediats gibt es noch die Möglichkeit der Stabilisierung durch eine Umlagerung. Bei dieser als „anormale Ozonolyse“ bezeichneten Reaktion wird außer der Doppelbindung auch noch eine angrenzende C-C-Bindung gespalten (Abb. 3-13).

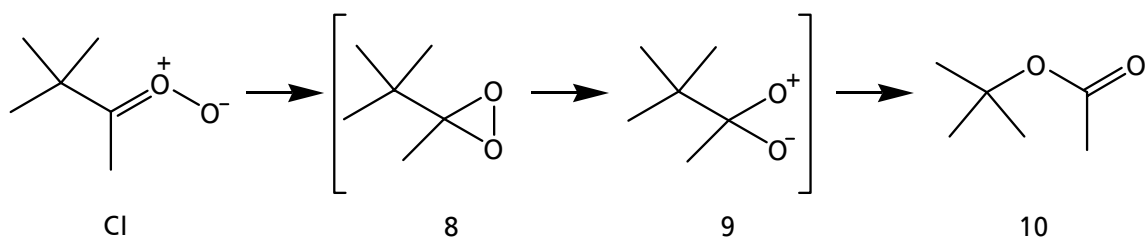


Abb. 3-13: Umlagerung des Criegee-Intermediats bei der "anormalen Ozonolyse" [Cri 1975] .

Als Intermediat bei der Umlagerung des Criegee-Intermediats **CI** wird ein Dioxiran **8** diskutiert. Durch Spaltung der O-O-Bindung entsteht das Zwitterion **9**, aus dem durch Umlagerung der Ester **10** entsteht. Je nach Edukt können so auch Lactone oder Carbonsäureanhydride gebildet werden [Cri 1975].

Monomere Ozonide wie **4** entstehen nur, wenn mindestens ein Wasserstoffatom an der Doppelbindung vorhanden ist. Bei vierfach substituierten Doppelbindungen werden im Regelfall nur oligomere und dimere Ozonide sowie Umlagerungsprodukte gefunden. Um die Reaktion des Criegee-Intermediats mit einem Keton zu erreichen, sind elektronenziehende Substituenten am Keton nötig. Auch durch eine intramolekulare Reaktion bei der ein 6- oder 7-Ring entsteht kann das Criegee-Intermediat mit dem Keton zur Reaktion gebracht werden. Dies ist der Fall, wenn das Edukt aus einem 4- oder 5-Ring besteht. Generell gilt: Sind sowohl eine intra- als auch eine intermolekulare Reaktion möglich, erfolgt stets die intramolekulare Reaktion [Cri 1975].

Im Gegensatz zu der Ozonolyse in der Gas- oder Flüssigphase gibt es nur wenige Untersuchungen der Gas-Feststoff-Reaktion bei der Ozonolyse von kohlenstoffbasierten Materialien. Bei der heterogenen Reaktion von Ozon mit z.B. Aktivkohle entstehen

sauerstoffhaltige Oberflächengruppen am Festkörper und, im Unterschied zur homogenen Ozonolyse, als gasförmige Produkte CO und CO₂.

Stephens et al. haben die Reaktion von Ozon mit Kohlenstoff erforscht. Der aus diesen Untersuchungen abgeleitete Mechanismus erklärt zwar die Entstehung von CO und CO₂ bei der Reaktion von Ozon mit einem kohlenstoffbasierten Festkörper, jedoch nicht die gleichzeitige Bildung der Oberflächengruppen. Der Mechanismus ist in Abb. 3-14 schematisch dargestellt.

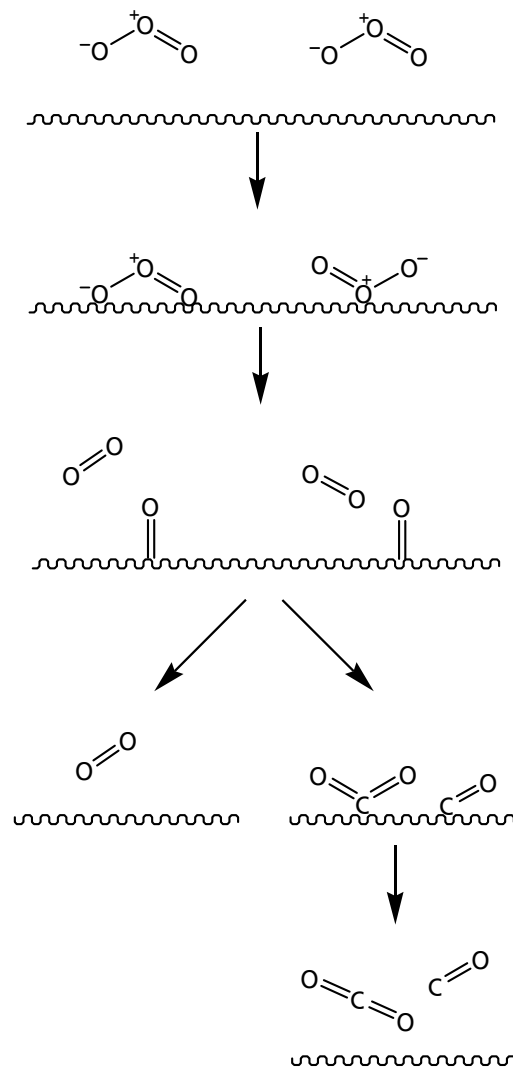


Abb. 3-14: Von Stephens et al. vorgeschlagener, schematischer Mechanismus für die Reaktion von Ozon mit kohlenstoffbasierten Materialien; Schema nach Fendel [Ste 1986, Fen 1995].

Durch die Chemisorption eines Sauerstoff-Atoms an einem reaktiven Zentrum der Kohlenstoffoberfläche zerfällt das Ozon. Dabei wird ein O-Atom adsorbiert und molekularer Sauerstoff freigesetzt. Aus zwei adsorbierten Sauerstoff-Atomen kann

wiederum molekularer Sauerstoff gebildet werden. In Summe wurden somit zwei Ozon-Moleküle katalytisch zu drei Sauerstoff-Molekülen umgesetzt. Ausgehend von dieser Ozonzersetzung durch Kohlenstoffmaterialien, müsste die vorgelegte Ozonkonzentration stark abfallen und schließlich Null werden. Es wurde jedoch beobachtet, dass die Ozonkonzentration nach einer anfänglichen starken Abnahme einen Gleichgewichtswert erreicht. Dies wurde mit dem Auftreten einer Parallelreaktion erklärt. Aus einem bzw. zwei adsorbierten Sauerstoff-Atomen kann durch die Reaktion mit Kohlenstoff aus dem Feststoff Kohlenstoffmonoxid bzw. -dioxid gebildet werden. Dieses vergiftet die Katalysatoroberfläche. Nach der Desorption der Gase werden die reaktiven Zentren wieder frei und die katalytische Ozonzersetzung kann erneut ablaufen [Ste 1986].

Mawhinney et al. behandelten Aktivkohle bei Zimmertemperatur mit Ozon und beobachteten FT-IR-spektroskopisch die Bildung von COOH-Gruppen auf der Oberfläche der Aktivkohle. Zur Bildung der Carbonsäuregruppen schlugen sie die den in Abb. 3-15 gezeigten Mechanismus vor [Maw 2001].

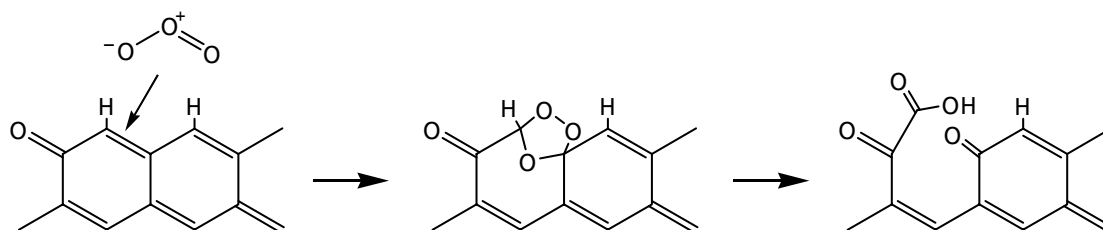


Abb. 3-15: Mechanismusvorschlag zur Bildung von COOH-Oberflächengruppen mittels Ozon [Maw 2001].

Durch den Angriff einer Doppelbindung im Kohlenstoffgerüst der Aktivkohle entsteht ein Ozonid. Aus diesem bilden sich eine COOH- und eine Carbonylgruppe. Mit diesem mechanistischen Vorschlag kann wiederum nicht die Freisetzung von CO und CO₂ erklärt werden.

Cataldo untersuchte die Reaktion von Ozon mit Fullerenen, Graphit und Carbon Black [Cat 2007]. Er platzierte die Substanz in einer IR-Gasmesszelle, befüllte diese mit Ozon und verfolgte nach Verschließen der Zelle die Gasphasenzusammensetzung während der Reaktion IR-spektroskopisch. Sofort nach dem Zudosieren des Ozons wurde CO₂ freigesetzt und die Ozonbande im IR-Spektrum nahm stark ab. Nach 100 – 150 min verlangsamte sich die CO₂-Freisetzung. Cataldo unterteilte den Ozonverbrauch und die CO₂-Freisetzung in

zwei Abschnitte. Zu Beginn der Reaktion ist die Ozon-Konzentration hoch und auf der Oberfläche des Festkörpers befinden sich viele freie Reaktionszentren. Die Ozon-Konzentration fällt stark ab. Parallel dazu wird CO₂ freigesetzt. In diesem ersten Abschnitt ist die Vergasung der Oberfläche zu CO₂ die dominierende Reaktion. Mit sinkender Ozon-Konzentration wird die Oxidation der Oberfläche, die zur Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen führt, die vorherrschende Reaktion. Dies führt zu der verlangsamten CO₂-Freisetzung.

Gómez-Serrano et al. ozonisierten ein durch Carbonisierung von Kirschkernen hergestelltes Kohlenstoff-Material bei verschiedenen Temperaturen (25 – 150 °C). Der Einfluss der Ozonisierungsdauer und der Ozonkonzentration auf die gebildeten Oberflächengruppen wurde anhand von KBr-Presslingen der ozonisierten Proben untersucht. In den Ex-situ-IR-Spektren lässt sich ein Bandenwachstum bei 1675, 1450 und 1180 cm⁻¹ beobachten. Die Art der gebildeten Oberflächengruppen ist abhängig von der O₃-Konzentration. Bei hohen Ozonkonzentrationen (2,5 % (L L⁻¹)) werden vermehrt C=O- und Etherstrukturen gebildet, wohingegen bei niedrigeren Ozonkonzentrationen (1,0 % (L L⁻¹)) mehr Hydroxylgruppen entstehen. Auf Basis eines Langmuir-Hinshelwood-Modells wurde ein Reaktionsmodell aufgestellt. Unter der Annahme, dass die Kohlenstoffkonzentration während der Reaktion konstant bleibt, wurde für den Ozonverbrauch ein Geschwindigkeitsgesetz pseudo-1.-Ordnung aufgestellt. Aus der Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten wurde für die Etherbildung eine kleinere Konstante als für Hydroxyl- und Carboxylgruppen erhalten. Die Aktivierungsenergie der Ozonolyse des untersuchten Kohlenstoff-Materials wurde zu 41,6 kJ mol⁻¹ bestimmt [Gom 2002].

3.4 Hydrothermale Carbonisierung

In dieser Arbeit wurden Versuche zur IR-spektroskopischen Analyse der Produkte der hydrothermalen Carbonisierung von Cellulose durchgeführt. Aus diesem Grund folgt eine Zusammenstellung einiger Untersuchungen zur hydrothermalen Carbonisierung.

Bei der hydrothermalen Carbonisierung (HTC) werden wässrige Lösungen bzw. Dispersionen pflanzlicher Materialien (z.B. Glukose, Stärke oder Cellulose) in einem

Autoklav bei 170 – 350 °C umgesetzt, wobei ein schwarzer Feststoff entsteht. Bereits Anfang des letzten Jahrhunderts wurde die HTC verschiedener pflanzlicher Stoffe untersucht. Das Ziel war damals ein Verständnis der bei der Entstehung der Kohle ablaufenden Mechanismen zu entwickeln. Zur Klärung der umstrittenen Frage, ob der Hauptbestandteil der Kohle aus Lignin oder Cellulose hervorgeht, untersuchte Bergius die hydrothermale Carbonisierung von Cellulose, Gras, Zucker, Holz und Torf in einem Autoklav [Ber 1928]. Was in der Natur Jahrmillionen gedauert hat, wird im Labor versucht durch höhere Temperaturen zu erreichen (Beschleunigung um Faktor $10^6 - 10^9$). Bei Temperaturen zwischen 170 und 340 °C und Reaktionszeiten bis zu 230 Stunden zeigte sich, dass der Kohlenstoffgehalt der Proben erst ab 170 °C steil bis zu einem Gehalt von 70 % ansteigt und daraufhin nur noch langsam zunimmt. Nach einer gewissen Reaktionsdauer ändert sich dann die Elementarzusammensetzung des entstehenden Festkörpers nicht mehr. Bei gleichen Reaktionsbedingungen weisen alle Endkohlen der verschiedenen eingesetzten Ausgangsmaterialien die gleichen Elementaranalysen auf. Es ergibt sich eine ungefähre Summenformel von $C_{10}H_{10}O$. Bei der chemischen Untersuchung der Endkohlen aus Cellulose und Lignin konnte Bergius zwei Arten der Kohle unterscheiden: die in einem Benzol/Alkoholgemisch lösliche α -Kohle ($C_{20}H_{20}O_2$) und die unlösliche β -Kohle ($C_{20}H_{12}O_2$). Im Fall der Carbonisierung von Cellulose besteht die Endkohle zu 70 % aus α -Kohle, wohingegen die Endkohle aus Lignin je zur Hälfte aus α - und β -Kohle zusammengesetzt ist. Aus seinen Ergebnissen folgerte Bergius, dass sowohl Cellulose als auch Lignin an der Entstehung der Kohle beteiligt sind.

Aufbauend auf den Arbeiten von Bergius untersuchten Berl und Schmidt ebenfalls die hydrothermale Carbonisierung von Cellulose und Lignin. Dabei verwendeten sie unter anderem auch eine gesättigte Kochsalzlösung als Reaktionsmedium. Bei der Carbonisierung von Cellulose zeigte sich ein Einfluss des Reaktionsmediums auf die Ausbeute. Im Vergleich zur Carbonisierung in reinem Wasser wird in gesättigter Kochsalzlösung die Ausbeute an Inkohlungsprodukt um etwa 50 % gesteigert. Dies wird von Berl und Schmidt dadurch erklärt, dass die kolloidal gelösten organischen Stoffe durch die Kochsalzlösung ausgeflockt werden. Im Gegensatz dazu lässt sich bei den entsprechenden Versuchen mit Lignin kein Einfluss feststellen. Durch den Vergleich der Kohlenstoffbilanzen der Endkohlen mit denen der Ausgangssubstanzen zeigt sich außerdem, dass Cellulose nur etwa 50 %, Lignin hingegen 80 % der möglichen Ausbeute liefert. Die Untersuchungen ergaben, dass die Carbonisierung der Cellulose in zwei Stufen

abläuft. Bis zu einer Temperatur von 225 °C erhält man eine noch eindeutig der Cellulose zuordenbare Substanz (Faserstruktur, Übereinstimmung der Röntgendiagramme). Ab 250 °C entstehen vollständig amorphe, schwarze Produkte und der Kohlenstoffgehalt nimmt sprunghaft zu. Im Gegensatz dazu ergeben sich bei der Carbonisierung von Lignin keine strukturellen Veränderungen und auch der schnelle Anstieg des C-Gehalts zwischen 200 und 250 °C bleibt aus. In der wässrigen Lösung finden sich als wasserlösliche Abbauprodukte für Cellulose Ameisen- und Essigsäure sowie Aceton. Bei Lignin treten zusätzlich Formaldehyd, Methanol, höhere Fettsäuren und unter anderem auch Brenzcatechin auf. Die bei der Carbonisierung ab 200 °C entstehenden Gase sind zum größten Teil CO₂ und CO. Dabei wird bei der Inkohlung von Cellulose mehr Gas freigesetzt als bei Lignin.

War es zu Beginn ein Ziel der Forschungen Kenntnisse über den Entstehungsprozess der Kohle zu gewinnen, so verfolgt man heute vorrangig andere Ziele bei der Untersuchung der hydrothermalen Carbonisierung. Verwendungen finden die HTC-Kohlenstoffmaterialien im Rahmen der Klimaproblematik in der Nutzung als CO₂-Senke und in Form von Edelmetall-C-Materialien als Katalysatoren sowie in elektrochemischen Anwendungen [Hu 2008].

Sevilla und Fuertes untersuchten Cellulose [Sev 2009] und verschiedene andere Saccharide (Glukose, Saccharose und Stärke) [Sev 2009b] als Precursor für hochfunktionalisierte kohlenstoffhaltige Substrate. Sie stellten durch hydrothermale Carbonisierung der Saccharide agglomerierte kohlenstoffbasierte Mikrokugeln mit einer Größe von 0,4 – 6 µm her. Der Durchmesser der Mikrokugeln lässt sich durch Änderung der Reaktionsbedingungen (Konzentration, Temperatur, Zeit) verändern und ist zudem abhängig vom Edukt (Glukose < Saccharose < Stärke). Die Charakterisierung der Produkte erfolgte unter anderem mittels DRIFT- und Raman-Spektroskopie, XRD, XPS und Rasterelektronenmikroskopie. Die REM-Bilder des Celluloseprodukts zeigen deutlich die Entstehung von Mikrokugeln ab 220 °C. Auch die DRIFT-Spektren (Abb. 3-16 links) und die XRD-Aufnahmen (Abb. 3-16 rechts) zeigen erst ab Temperaturen größer als 220 °C Änderungen in den Bandenlagen bzw. Reflexen. Aus den XRD-Aufnahmen ist zu erkennen, dass unbehandelte Cellulose und die Probe bei 210 °C die gleichen Reflexe zeigen, wohingegen bei Temperaturen über 220 °C die Probe nicht mehr kristallin ist und keine Reflexe mehr zeigt.

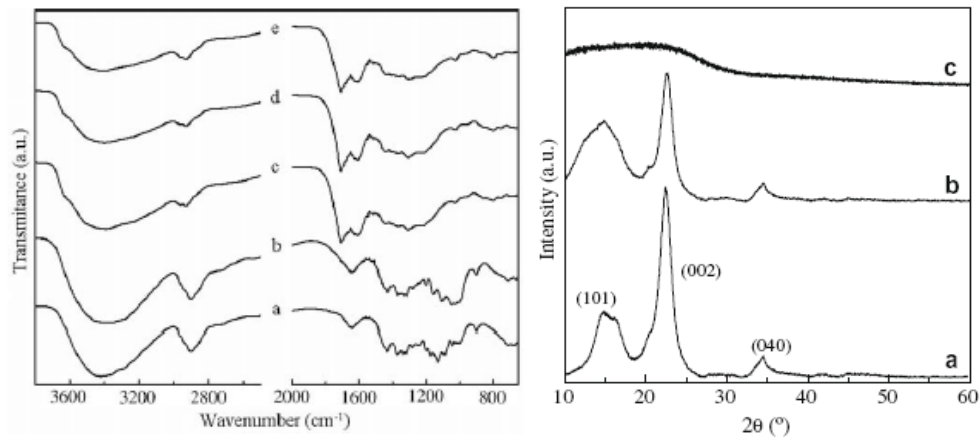


Abb. 3-16: Links: FT-IR-Spektren der unbehandelten Cellulose (a), hydrothermal behandelten Cellulose bei 210 °C (b), 220 °C (c), 250 °C (d) und 250 °C mit höherer Cellulosekonzentration (e). Rechts: XRD-Aufnahmen, Zuordnung wie links (aus [Sev 2009]).

Der auffälligste Unterschied zwischen den FT-IR-Spektren (a) und (b) und den Spektren (c) bis (e) ist die durch die Carbonisierung entstehende Bande bei 1710 cm^{-1} . Dieser Peak wird C=O-Schwingungen zugeordnet. Während der Reaktion nimmt außerdem die Bande bei $2815 - 3000\text{ cm}^{-1}$ ab, die von Streckschwingungen aliphatischer C-H-Gruppen stammt. Weitere Banden, die während der hydrothermalen Carbonisierung abnehmen sind die Streckschwingung der OH-Gruppe in Carboxylgruppen ($3000 - 3700\text{ cm}^{-1}$) und die C-O-Streckschwingung in Hydroxyl-, Ether- und Estergruppen ($1000 - 1460\text{ cm}^{-1}$). Gleiches gilt für die FTIR-Spektren der HTC-Produkte aus den Sacchariden. Sevilla und Fuertes kommen zu dem Schluss, dass sich die sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen im Kern der Mikrokugeln von denen in der Schale in ihrer Art unterscheiden. Dem Kern ordnen sie stabilere Gruppen, wie Ether und Chinone zu, während in der Schale vermehrt hydrophile Gruppen (z.B. Carboxyl- und Hydroxylgruppen) zu finden sind (Abb. 3-17).

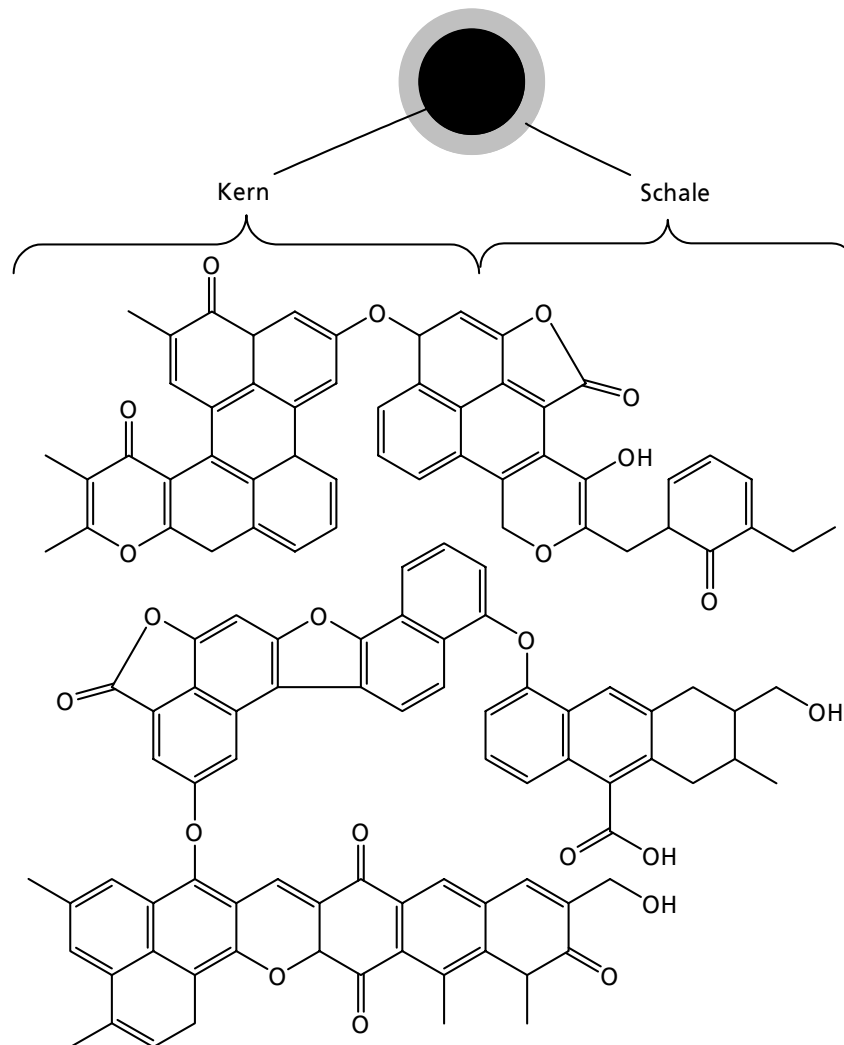


Abb. 3-17: Strukturvorstellung einer Kohlenstoff-Mikrokugel aus der hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse nach [Sev 2009b].

Für die HTC wird folgender sechsstufiger Mechanismus vorgeschlagen:

- 1) Hydrolyse der Polysaccharid-Ketten zu Monosacchariden
- 2) Dehydratisierung und Fragmentierung in lösliche Substanzen (z.B. 5-HMF, Acetaldehyd, Dihydroxyaceton)
- 3) Polymerisation oder Kondensation der löslichen Substanzen zu löslichen Polymeren (Clustern) durch intermolekulare Dehydratisierung oder Aldolkondensation
- 4) Aromatisierung des in 3) entstandenen Polymers
- 5) Plötzliche Keimbildung, sobald die Cluster-Konzentration die kritische Sättigungskonzentration überschreitet

-
- 6) Keimwachstum durch Diffusion und Bindung von Molekülen aus der Lösung an die Oberfläche des Teilchens über die reaktiven sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen.

Durch die Anbindung weiterer Moleküle über die Oberflächengruppen entstehen Ether- und Chinongruppen im Inneren der Mikrokugel. Sobald das Wachstum stoppt, bleiben die reaktiveren Gruppen an der Oberfläche erhalten.

Titirici et al. diskutieren die hydrothermale Carbonisierung von Biomasse als Methode zur Sequestrierung von atmosphärischem CO₂. Durch die HTC von Biomasse bei Temperaturen um 200 °C für 4 – 24 Stunden bei schwach sauren Bedingungen (Citronensäure-Zusatz) lässt sich auf einfache und kostengünstige Art und Weise die Biomasse zu einem kohleartigen Produkt umsetzen, in dem fast 100 % des C-Gehalts der Biomasse enthalten sind. Besonders von Vorteil ist, dass bei dem Verfahren feuchte Biomasse eingesetzt wird und so eine teure Vortrocknung unnötig ist. Außerdem kann das Kohlenstoffprodukt leicht durch Filtration abgetrennt werden. Nach der Aktivierung der Reaktion verläuft die HTC exotherm, wobei fast 1/3 der Verbrennungsenergie des Kohlenhydrats (für Glukose 2808 kJ mol⁻¹) durch die Dehydratisierung freigesetzt wird [Tit 2007]. Außer zur Sequestrierung von CO₂ bietet sich die HTC aber auch zur technischen Herstellung neuer Kohlenstoff-Nanomaterialien an. Hierfür verwendeten Titirici et al. Biomassen für die es wenig Verwendung gibt, wie Eichenblätter, Pinienkerne und Orangenschalen. Sie bestehen aus Cellulose, Hemicellulose und bis zu 35 % Lignin. Daneben sind auch je nach Pflanzenmaterial Terpene, Öle, Flavone und Polyphenole enthalten. Bei 200 °C wurde in schwach saurer Dispersion, anders als bei Bergius in neutraler oder alkalischer Dispersion, kein nennenswerter Druckanstieg während der HTC festgestellt. Mit Säure-Zusatz entsteht demnach fast kein CO₂ und CH₄. Die Untersuchung der Produkte mit HR-REM zeigte, dass je nach Beschaffenheit der Edukte zwei unterschiedliche Strukturen auftreten. Aus pflanzlichen Strukturen ohne ein weit reichendes kristallines Cellulosegerüst (z.B. Piniennadeln) entsteht bei der HTC ein feines Pulver aus sehr kleinen, sphärischen Nanopartikel (20 – 200 nm) mit hydrophilen Oberflächengruppen. Bei harten Pflanzenmaterialien mit einem ausgedehnten kristallinen Cellulosegerüst hingegen wird größtenteils die Makro- und Mikrostruktur der Edukte im Carbonisierungsprodukt konserviert (z.B. Kiefernzapfen). Es entstehen schwammartige Kohlenstoffstrukturen mit einem System aus Nanoporen und hydrophilen Oberflächengruppen [Tit 2007b].

Baccile et al. untersuchten mittels Advanced Solid-State MAS ^{13}C NMR die Struktur von Mikrokugeln aus Kohlenstoff, die durch hydrothermale Carbonisierung von Glukose hergestellt wurden [Bac 2009]. Glukose wurde in Wasser gelöst und bei $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ für 24 h carbonisiert. In der wässrigen Lösung wurde nach der Reaktion als Hauptprodukt 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) gefunden. Bereits in früheren Arbeiten wurde HMF als ein Produkt bei der Dehydratisierung von Glukose bei hohen Temperaturen identifiziert. Weitere organische Substanzen in der wässrigen Lösung sind unter anderem Dihydroxyaceton, Lävulinsäure und Ameisensäure. HMF kann auf zwei Wegen weiterreagieren. Entweder es wird zu einer Mischung aus Lävulin- und Ameisensäure zersetzt oder es bildet sich bei höheren Temperaturen ein C-Gerüst aus Furanringen. Kohlenstoffpartikeln aus Pyrolysereaktionen unterhalb $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird vielfach in der Literatur eine Struktur aus Graphenschichten mit sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen zugeschrieben. Basierend auf ihren NMR-Untersuchungen am entstandenen Feststoff kommen Baccile et al. zu dem Ergebnis, dass, entgegen den Erwartungen, Graphenschichten am betrachteten Festkörper nicht das strukturgebende Element sind. Vielmehr schließen sie aus den Untersuchungen, dass miteinander verbundene Furanringe (ursprünglich aus HMF) das zentrale Strukturmotiv sind. Weniger als $6\text{ }\%$ (g g^{-1}) des Kohlenstoffs sind an Graphenschichten beteiligt (Abb. 3-18).

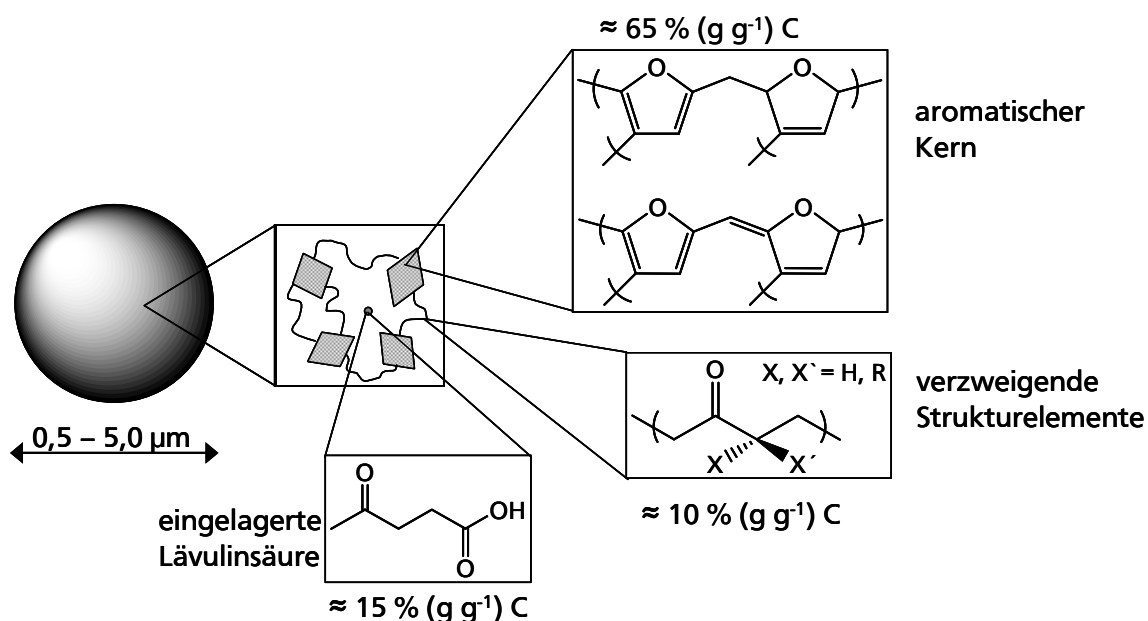


Abb. 3-18: Von Baccile et al. entwickelte Strukturvorstellung für eine durch hydrothermalen Carbonisierung von Glukose hergestellten Mikrokugel aus Kohlenstoff [Bac 2009].

Die vorgeschlagene Struktur ist das Ergebnis von interfurfuraler Polymerisation und Aldolkondensationen der Furane mit Produkten der Glukose-Dehydratisierung. Das aromatische Grundgerüst besteht aus Polyfuranstrukturen, die über die α - und β -C-Atome untereinander verknüpft sind. Die Verknüpfung der Polyfurandomänen erfolgt über kurzkettige, aliphatische Keto-Strukturelemente. Etwa 15 % (g g^{-1}) des Kohlenstoffs liegen als Lävulinsäure, die in das Kohlenstoffgerüst eingelagert ist, vor. Unterstützt wird die Vorstellung einer HMF-basierten Struktur durch Carbonisierungsexperimente mit HMF als Edukt, bei denen der resultierende Feststoff sehr große Ähnlichkeit zu den Glukose-basierten Mikrokugeln zeigte.

4 Experimenteller Teil

Zuerst werden die verwendeten Analysenmethoden und Apparaturen vorgestellt. Es folgen die Beschreibungen der Versuchsdurchführungen und der verwendeten Proben. Das Kapitel schließt mit Erläuterungen zu den in dieser Arbeit durchgeführten Simulationen der IR-Spektren.

4.1 Infrarot-Spektroskopie

FTIR-Spektrometer

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte computergesteuert mit einem FTIR-Spektrometer der Firma BIO-RAD (Typ FTS 175 C, Software BIO-RAD: WIN-IR-Pro Version 3.4.2). Der IR-Strahl wird für Gasphasenspektren durch eine IR-Gasmesszelle auf einen internen DTGS-Detektor (**d**euteriertes **T**riglycinsulfat) und für die Aufnahme von DRIFT-Spektren durch einen externen Probenraum auf einen MCT-Detektor (engl. **M**ercury-**c**admium-**t**elluride) geleitet.

Spektrenarten

Es wird zwischen Absorptions- und Differenzspektren sowie Kinetik-Scans unterschieden. Absorptionsspektren werden durch Subtraktion des logarithmierten Probenspektrums vom logarithmierten Referenzspektrum erhalten. Um Änderungen in den Absorptionsspektren einer Probe, z.B. im Verlauf einer Reaktion, deutlicher hervorzuheben, können Differenzspektren gebildet werden. Dazu werden zwei Absorptionsspektren der Probe voneinander abgezogen (Schema Abb. 4-1).

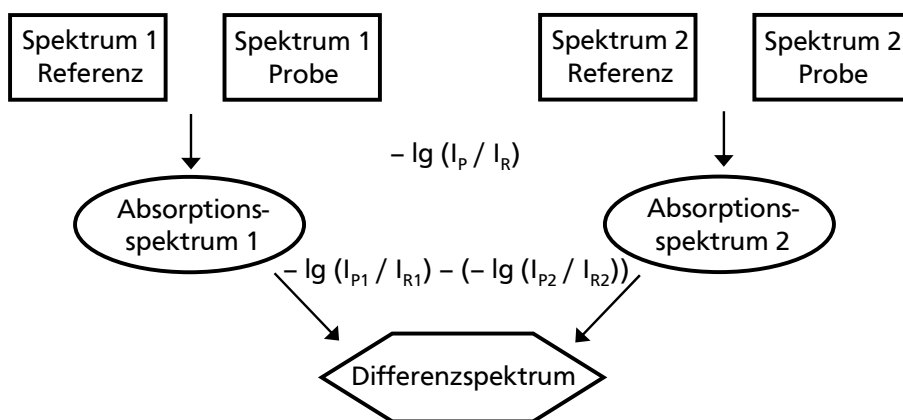


Abb. 4-1: Schematische Darstellung der Beziehungen der verschiedenen Spektrenarten zueinander.

Kinetik-Scans sind Absorptionsspektren einer Probe, die während einer Reaktion in konstanten zeitlichen Abständen aufgenommen werden. Dies können sowohl DRIFT- als auch Gasphasen-Spektren sein. Die zeitliche Auflösung wird über die Spektrometer-Software vorgegeben.

4.1.1. DRIFT-Spektroskopie: IR-Messung am Festkörper

Zur Messung von IR-Spektren am Festkörper wurde an das oben genannte FTIR-Spektrometer **a** ein externer DRIFTS-Probenraum angebaut (Abb. 4-2). Dieser besteht aus drei Kammern (**c**, **d**, **e**). Der IR-Strahl wird durch den Spiegelraum **c** über zwei Umlenkspiegel auf das Praying-Mantis-Spiegelsystem (Firma Harrick Scientific Co.) in Kammer **d** geleitet. Dieses fokussiert den IR-Strahl auf die Probe in der DRIFTS-Messzelle **g** und bündelt wiederum einen Teil der von der Probe diffus reflektierten Strahlung. Diese Strahlung wird zum Detektor **h** geleitet. Aufgrund der geringen Intensität der von der Probe diffus reflektierten Strahlung greift man auf photoelektrische oder photovoltaische Detektoren zurück, die eine ausreichende Empfindlichkeit aufweisen. In diesem Aufbau wird ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter MCT-Detektor (Firma BIO-RAD) verwendet.

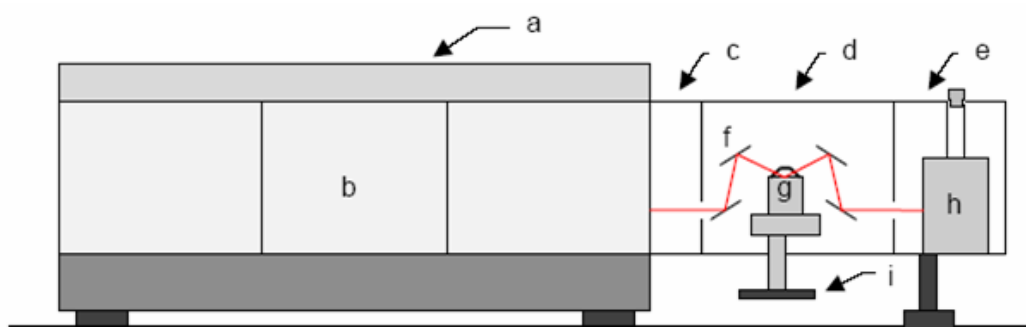


Abb. 4-2: Schema des Spektrometers mit externer DRIFTS-Einheit. a) FTIR-Spektrometer, b) interner Probenraum mit IR-Gasmesszelle, c) Spiegelraum, d) externer Probenraum, e) Detektorraum, f) Praying-Mantis-Spiegelsystem, g) DRIFTS-Messzelle mit Probenhalter, h) MCT-Detektor, i) Schrittmotor zur Positionierung der Probe.

Praying-Mantis-Spiegelsystem

Das Praying-Mantis-Spiegelsystem (Abb. 4-3) besteht aus insgesamt vier Umlenk- und zwei Ellipsoidspiegeln. Der einfallende IR-Strahl wird über zwei Umlenkspiegel auf einen der beiden Ellipsoidspiegel geleitet, der den Strahl auf die Probe reflektiert. Von dort wird ein

Teil der diffus reflektierten Strahlung über den zweiten Ellipsoidspiegel sowie die verbleibenden zwei Umlenkspiegel zum Detektor geleitet.

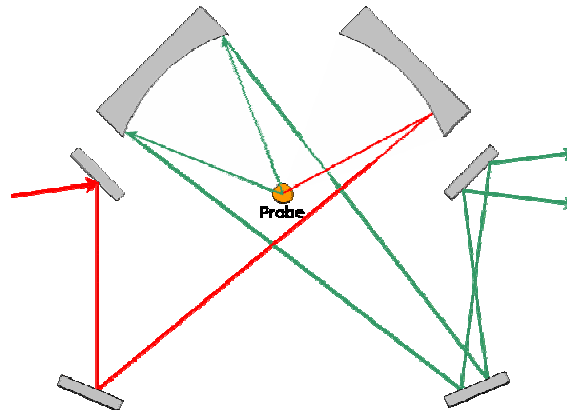


Abb. 4-3: Prinzip des Strahlengangs im Praying-Mantis-Spiegelsystems (rot: Beispiel einfallende IR-Strahlung, grün: an der Probe diffus reflektierte Strahlung).

DRIFTS-Reaktionsmesszelle

Die im Arbeitskreis Vogel entwickelte Reaktionsmesszelle aus Edelstahl (1.4571) besteht aus einem Unterteil mit einem Stempel zur Aufnahme des Probenhalters sowie einem Oberteil (Haube). Unterteil und Haube können miteinander verschraubt werden, so dass ein gasdicht verschlossener Reaktionsraum innerhalb der Zelle vorliegt (Abb. 4-4). Als Dichtung wird ein Viton-O-Ring zwischen Unterteil und Haube eingelegt.

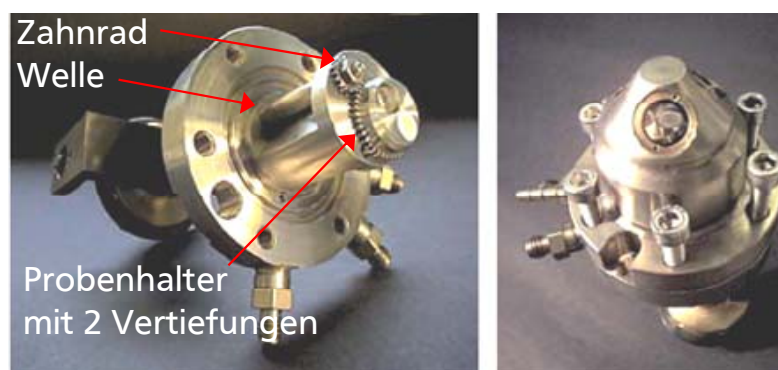


Abb. 4-4: Links: Unterteil der DRIFTS-Zelle mit Probenhalter. Rechts: Geschlossene DRIFTS-Messzelle.

Die Zellenhaube verfügt über einen Mantel, über den sie mit Hilfe eines Thermostats temperiert werden kann. Im oberen Teil der Haube sind drei Bohrungen. Eine dient als Beobachtungsfenster bzw. zur Aufnahme eines Thermoelements zwecks Temperatur-

kalibrierung der Zelle. Die anderen beiden Bohrungen sind mit Calciumfluoridfenstern (15 mm x 0,1 mm, Firma Korth Kristalle GmbH) versehen und ermöglichen den Ein- bzw. Austritt der IR-Strahlung. Zur Abdichtung der Fenster werden Teflon-O-Ringe eingesetzt.

Der Probenhalter (Abb. 4-4) besitzt zwei Vertiefungen; eine für die Referenz (Ursubstanz oder KBr Uvasol[®], Firma Merck KGaA) und eine für die Probe. Die Schüttung wird im Zelleninneren von oben nach unten durchströmt. Damit die Proben nicht in das Gasleitungssystem gelangen, wird ein passender Glasfaserfilter in den Vertiefungen platziert. Der gezackte Rand des Probenhalters greift in ein Zahnrad, das am oberen Teil des Stempels platziert ist. Das Zahnrad ist über eine Welle (Abdichtung mit Viton-O-Ring) mit einem Schrittmotor verbunden, mit dessen Hilfe entweder die Referenz oder die Probe in den IR-Strahl gedreht werden kann. Zudem ist der Stempel oben mit einer Bohrung zur Aufnahme des Probenhalters versehen. Von unten sind zwei Heizpatronen (125 W, Firma Heinz Stegmeier) angebracht, die es ermöglichen die Reaktionsmesszelle auf bis zu 400 °C zu heizen.

Temperaturkalibrierung der DRIFTS-Zelle

Zur Temperaturkalibrierung der DRIFTS-Zelle wurde ein Thermoelement durch die Bohrung des Beobachtungsfensters der Haube in die Festkörperschüttung eingebracht. Das Heizen der Zelle erfolgt über die zwei Heizpatronen im Probenstempel, die über einen Regler gesteuert werden. Die Haube wird mit Wasser über einen Thermostat temperiert. Dies dient zur Verringerung des Temperaturgradienten innerhalb der Zelle. Zum Schutz des Spiegelsystems soll die Temperatur der Haube jedoch nicht über 80 °C steigen, weshalb bei höheren Temperaturen die Haube auf maximal 80 °C temperiert wird. Die gemessenen Temperaturen in der Schüttung in Abhängigkeit von der eingestellten Reglertemperatur sind für die pulverförmige Aktivkohle PKD in Abb. 4-5 dargestellt.

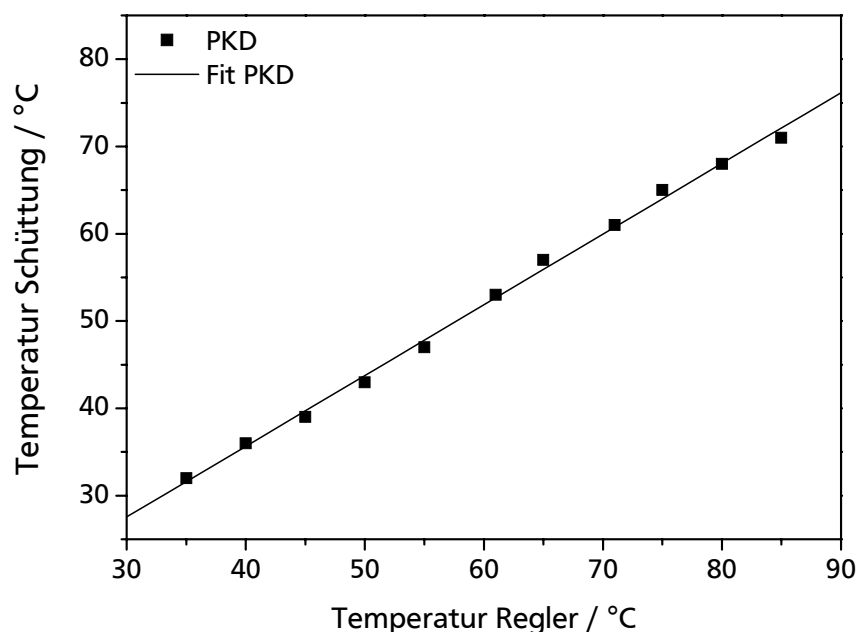


Abb. 4-5: Temperaturkalibrierung der DRIFTS-Zelle für die Aktivkohle PKD.

4.1.2. IR-Gasmesszelle

Die verwendete Gasmesszelle besteht aus einem Messinggrundkörper mit angeschweißten 1/8"-Leitungen am Gasein- bzw. Gasauslass und wird von zwei 1 mm dicken CaF_2 -Fenstern mit Teflondichtungen gasdicht verschlossen. Der Innendurchmesser beträgt 1 mm und die Länge 14 cm. Die Zuleitung sowie die Gasmesszelle selber sind mit Hilfe eines Heizbandes auf etwa 110 °C temperierbar. In Abb. 4-6 sind die Gasphasenspektren der IR-aktiven Gase CO, H_2O , CO_2 und Ozon gezeigt.

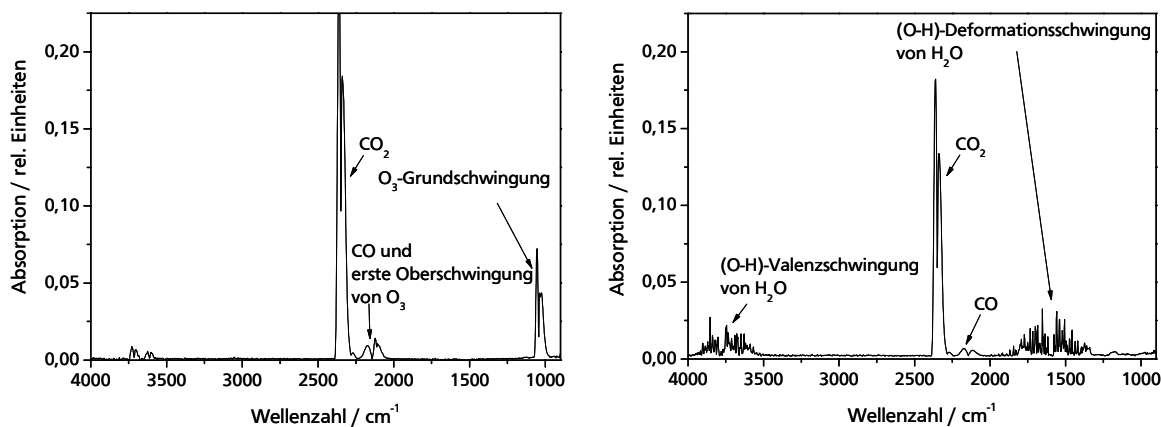


Abb. 4-6: Gasphasenspektren von CO, CO_2 , H_2O und Ozon während der Ozonolyse von Aktivkohle (links) und einer TPD einer oxidierten Aktivkohle (rechts).

Die Banden lassen sich wie in Tab. 4-1 angegeben zuordnen.

Tab. 4-1: Zuordnung der in Abb. 4-6 gezeigten Banden im IR-Gasphasenspektrum.

Wellenzahl / cm^{-1}	Zuordnung
4000 – 3500	OH-Valenzschwingung H_2O
1990 – 1400	OH-Deformationsschwingung H_2O
2340	Grundschiwingung CO_2
2140	Grundschiwingung CO
2130 – 2080	erste Oberschiwingung O_3
1050	Grundschiwingung O_3

Quantifizierung der IR-aktiven Gase

Zur quantitativen Bestimmung der IR-aktiven Gase CO, CO_2 und Ozon wurden die entsprechenden Absorptionsbanden in den Gasphasenspektren mittels Gauß-Funktionen ausgewertet. Jedes Spektrum besteht aus vier kumulierten Einzelspektren mit einer Auflösung von 2 cm^{-1} . Für alle Gase wurden die Grundschiwingungen angepasst, allerdings überlappt die erste Oberschiwingung von Ozon bei $2130 - 2080 \text{ cm}^{-1}$ mit der Grundschiwingung des Kohlenstoffmonoxids zwischen $2200 - 2040 \text{ cm}^{-1}$. Zur Behebung dieses Problems wurde für Ozon zusätzlich die erste Oberschiwingung mit angepasst. Die Simulation der Spektren erfolgte automatisiert über ein in MS-Excel implementiertes VBA-Makro. Die Parameter der Gauß-Funktionen sind im Anhang aufgeführt.

Die Kalibrierung der Gasmesszelle erfolgte für CO und CO_2 mit Prüfgas und für Ozon mit Hilfe des Ozonmonitors GM-6000-OEM (Leihgerät zur Verfügung gestellt von der Firma Anseros). Für die Kalibrierung von Kohlenstoffdioxid wurden die IR-Banden von CO_2 bei 2300 cm^{-1} und für die Kalibrierung von Kohlenstoffmonoxid die IR-Banden von CO bei 2110 cm^{-1} integriert. Bei der Ozon-Kalibrierung wurden die Banden der Grundschiwingung bei 1030 cm^{-1} integriert. In Abb. 4-7, Abb. 4-8 und Abb. 4-9 sind die Kalibrierkurven für CO_2 , CO und Ozon dargestellt.

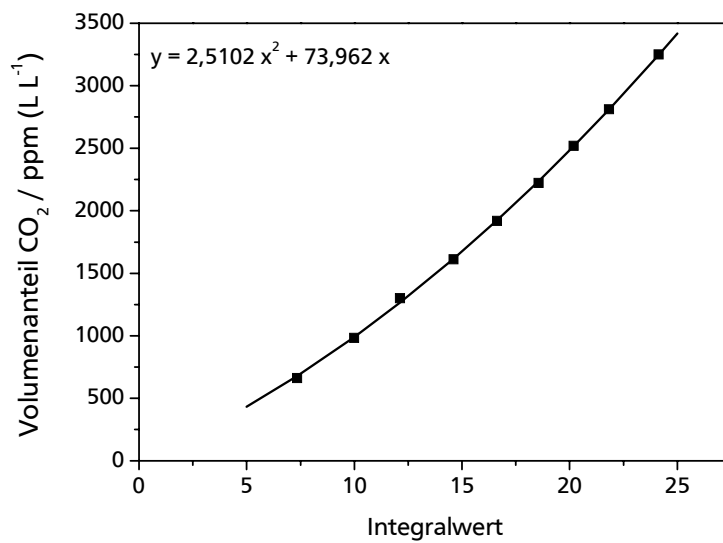


Abb. 4-7: Kalibrierung für Kohlenstoffdioxid. Symbole: Aus der Anpassung der IR-Spektren erhaltene Integralwerte und die zugehörigen CO₂-Volumenanteile. Linie: Kalibrierkurve für CO₂.

Für die Kalibrierung von CO₂ ergab sich folgende Kurvengleichung:
 $y = 2,5102 x^2 + 73,962 x$.

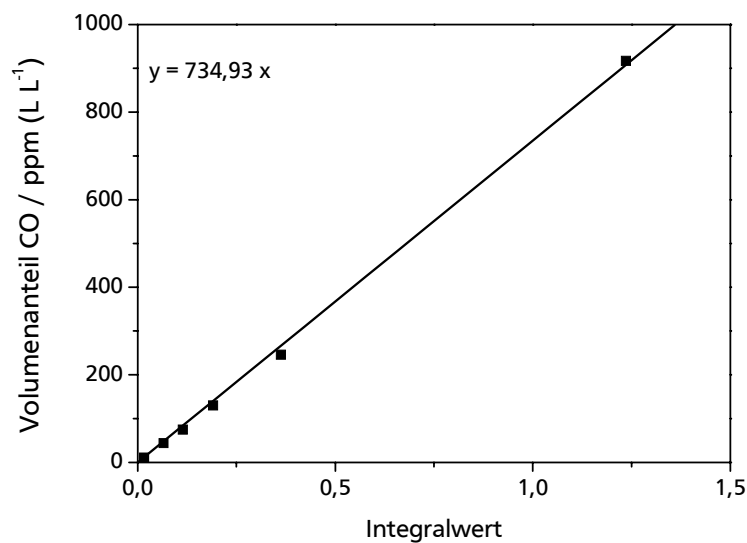


Abb. 4-8: Kalibrierung für Kohlenstoffmonoxid. Symbole: Aus der Anpassung der IR-Spektren erhaltene Integralwerte und die zugehörigen CO-Volumenanteile. Linie: Kalibriergerade für CO.

Die Geradengleichung für die CO-Kalibrierung lautet: $y = 734,93 x$.

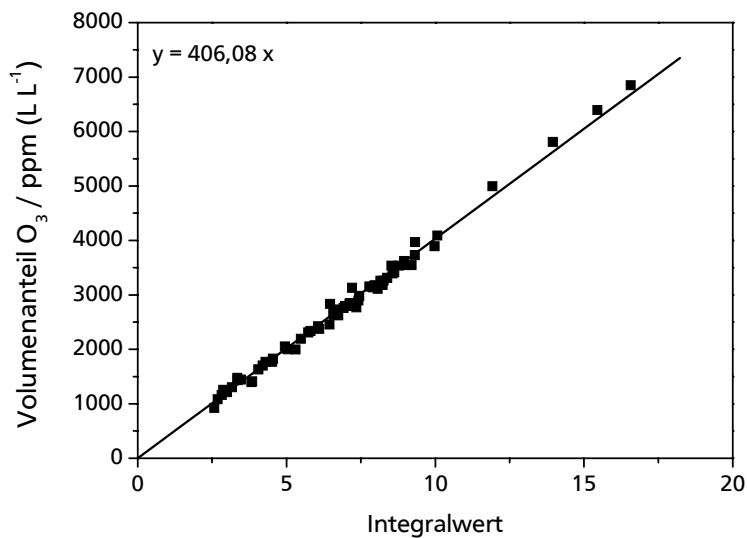


Abb. 4-9: Kalibrierung für Ozon. Symbole: Aus der Anpassung der IR-Spektren erhaltene Integralwerte und die zugehörigen Ozonvolumenanteile. Linie: Kalibriergerade für Ozon.

Für die Ozon-Kalibrierung ergab sich die Geradengleichung: $y = 406,08 x$.

4.2 Festbettreaktor

Der verwendete Festbettreaktor (Abb. 4-10) dient zur Durchführung von temperaturprogrammierten Desorptionen sowie von Ozonolysen der untersuchten Substanzen. Durch die Kopplung des Reaktors an die IR-Gasmesszelle können die entstehenden gasförmigen Produkte (CO, CO₂, O₃, H₂O) analysiert werden.

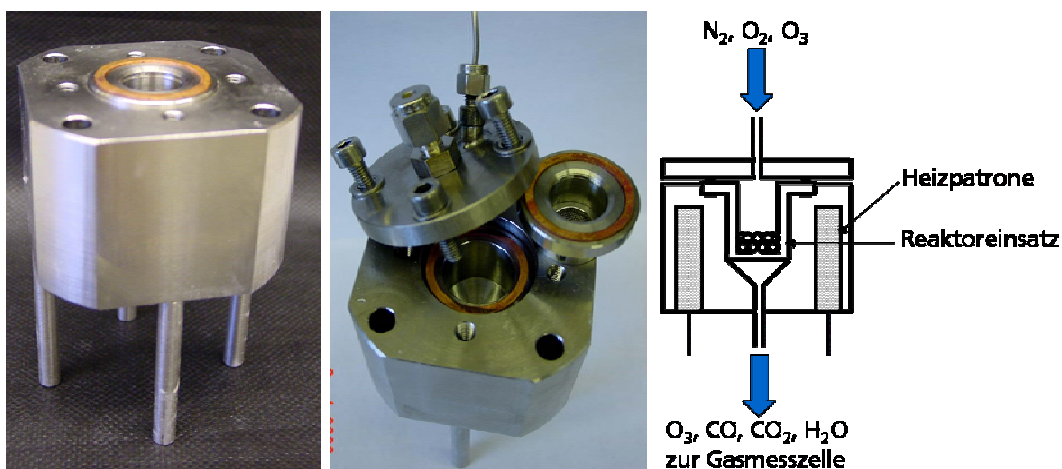


Abb. 4-10: Festbettreaktor. Links: Unterteil mit Reaktoreinsatz; Mitte: Unterteil mit Deckel und Reaktoreinsatz; Rechts: schematischer Querschnitt des Reaktors.

Der Festbettreaktor aus Edelstahl setzt sich aus einem (4,5 x 6 x 6) cm großen Unterteil, einem Reaktoreinsatz und einem Deckel zusammen. Unterteil und Deckel besitzen 1/8"-Swagelok-Anschlüsse zum Gaseinlass (Deckel) bzw. -auslass (Unterteil). Im Deckel befindet sich zudem ein 1/16"-Swagelok-Anschluss durch den ein Thermoelement in die Schüttung eingebracht wird. Mit Hilfe eines Eurotherm-Temperaturreglers wird die Reaktionstemperatur über das Thermoelement geregelt. Der Festbettreaktor kann mittels vier Heizpatronen (je 200 W), die in Bohrungen in den Ecken des Unterteils eingebracht werden, auf bis zu 500 °C beheizt werden. Der Reaktoreinsatz wird in eine formgleiche Bohrung im Unterteil eingesetzt und mit zwei Kupfer- oder Teflondichtringen (Außenradius 27 mm, Innendurchmesser 22,4 mm, Dicke 1,3 mm) gasdicht verschlossen. Im Boden des Reaktoreinsatzes ist ein Edelstahlnetz eingelassen, auf das zusätzlich drei Glasfaserfilter gelegt werden um einen Austritt von Festkörperteilchen aus dem Reaktor in die Ableitung zu verhindern. Die Gasleitung zwischen Festbettreaktor und Gasmesszelle wird mittels eines Heizbandes auf 105 °C beheizt, um eine Kondensation von Wasser in der Leitung zu verhindern.

4.3 TG-MS-Apparatur

Thermische Analysen wurden auch an einem TG/DTA-Versuchsstand (Thermowaage STA 449 C Jupiter der Firma Netzsch) mit gekoppeltem Massenspektrometer (OmniStar™ der Firma Pfeiffer Vacuum) durchgeführt. Die Messanordnung (Abb. 4-11) ermöglicht eine TG/DTA-Messung bei simultaner Analyse der Gasphasenzusammensetzung.

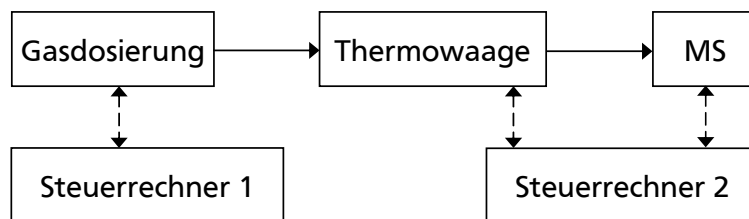


Abb. 4-11: Schema der Messanordnung der TG-MS-Apparatur.

Die Apparatur besteht aus einer Gasversorgungseinheit, einer Thermowaage und dem Massenspektrometer (MS). Die Steuerung der drei Komponenten erfolgt über zwei Computer (Steuerrechner 1 und 2). Steuerrechner 1 regelt die Massendurchflussregler mit Hilfe der Laborautomatisierungssoftware LabView (Firma National Instruments). Die

Thermowaage wird mit der Software Proteus und das MS mit der Software Quadstar über den Steuerrechner 2 betrieben.

Die Reaktionsgase gelangen im Argonträrgasstrom über eine 1/8"-Leitung in den Ofenraum der Thermowaage und werden von oben über die Probe geleitet. Als Probenträger wird ein Aluminiumoxidtiegel verwendet, der auf eine Halterung mit integriertem Thermoelement gesteckt wird. Bei jeder Messung wird neben dem Probentiegel stets ein leerer Tiegel auf einer zweiten Halterung angebracht. Er dient als Referenz. Die Halterungen sind mit der darunter liegenden Messelektronik der Thermowaage gekoppelt. Der Probenhalter wird durch ein Aluminiumoxidzylinder, der von einem Schutzgas (Argon) umspült wird, vor äußeren Einflüssen geschützt. Der Elektronikraum ist von einem Kühlmantel umgeben und wird mittels eines Thermostaten mit Wasser auf 30 °C temperiert. Um die Kondensation niedrigsiedender Substanzen am Ofenausgang zu vermeiden, kann der untere Teil der Thermowaage sowie der Gaseinlass mit einer Kragenheizung beheizt werden. Sowohl die Gaszuleitung als auch die Abgasleitung werden mit Heizbändern auf 150 °C temperiert. Über ein 1/8"-T-Stück in der Abgasleitung gelangt ein Teil des Abgases zum Massenspektrometer.

4.4 Ozonherstellung

Ozon wird mit Hilfe des Ozongenerators COM-SD-30 (technische Daten s. Tab. 4-2) der Firma Anseros aus reinem Sauerstoff (3.5, Westfalen AG) über eine Corona-Entladung hergestellt.

Tab. 4-2: Technische Daten des Ozongenerators COM-SD-30.

Breite	100 mm	Ozon-Kapazität*	30 mg h ⁻¹
Abmessungen Höhe	41 mm	Ozon-Konzentration*	100 mg m ⁻¹ (STP)
Tiefe	34 mm	Massendurchfluss	5 L min ⁻¹ (STP)
Masse	75 g	maximale O ₃ -Konzentration	4 g m ⁻³ (STP)
Betriebstemperatur	10 – 40 °C	Stromversorgung	12 V DC

* mit trockener Luft

In Abb. 4-12 ist das Fließbild der verwendeten Festbett-Apparatur gezeigt. Nach dem Ozonisator wird der Sauerstoff/Ozon-Volumenstrom mit Stickstoff (kaltvergas) verdünnt. Über zwei Drei-Wege-Hähne wird das Gasgemisch entweder zur DRIFTS-Messzelle, zum Festbettreaktor und der Gasmesszelle oder über einen Bypass direkt in die Gasmesszelle geleitet.

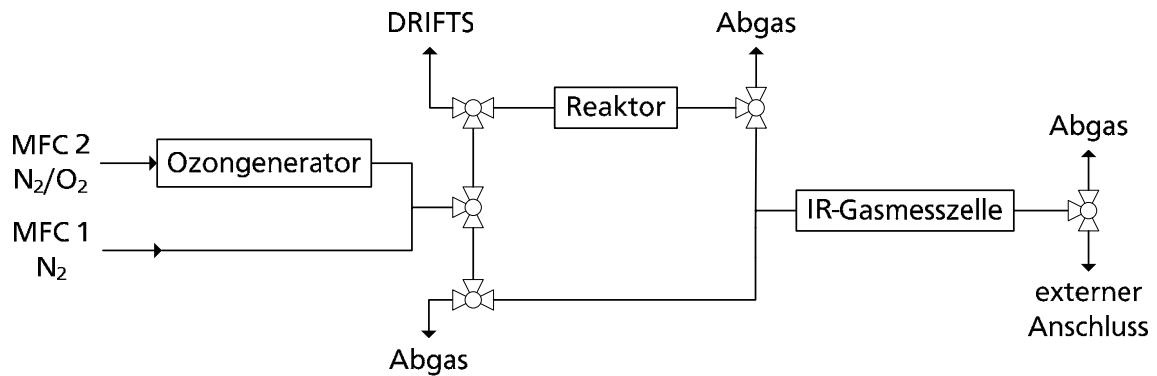


Abb. 4-12: Fließbild der Festbettreaktor-Apparatur.

Mit Hilfe des Ozonmonitors GM-6000-OEM der Firma Anseros wurde der Ozonvolumenanteil in Abhängigkeit von der angelegten Spannung und dem Volumenstrom an reinem Sauerstoff bestimmt (Abb. 4-13).

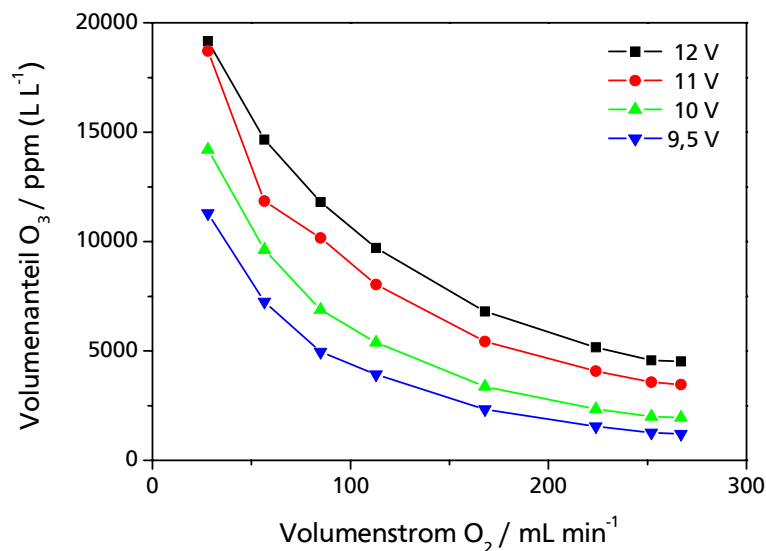


Abb. 4-13: Ozonvolumenanteil in Abhängigkeit des Sauerstoff-Volumenstroms bei verschiedenen Spannungen.

4.5 Versuchsdurchführungen

Im Folgenden werden die standardmäßig verwendeten Einstellungen des Spektrometers für die Kinetik- und die Ex-situ-DRIFT-Spektren sowie die Versuchsdurchführungen beschrieben.

In Tab. 4-3 sind die Einstellungen für die Aufnahme von Kinetik-Scans in der DRIFTS- bzw. der Gasmesszelle aufgeführt.

Tab. 4-3: Standardeinstellungen für Kinetik-Scans in der DRIFTS- sowie der Gasmesszelle.

	DRIFTS	Gasmesszelle
Detektor	MCT	DTGS
Spiegelgeschwindigkeit / kHz	20	5
Wellenzahlbereich / cm^{-1}	5000 – 850	
UDR	2	2
Filter	5	1,2
Auflösung / cm^{-1}	8	4
Sensitivität	16	4
zeitliche Auflösung / s	30	4
Scans Hintergrundspektrum	1000	500

Tab. 4-4 zeigt die Messeinstellungen und die Messroutine bei der Aufnahme von Ex-situ-DRIFT-Spektren.

Tab. 4-4: Einstellungen und Messroutine für Ex-situ-DRIFT-Spektren.

	DRIFTS
Auflösung / cm^{-1}	4
Sensitivität	8 bzw. 16
Messroutine:	
Hintergrundspektrum Referenz	1000
Spektrum Referenz	100
Spektrum Probe	1000
Spektrum Referenz	100
Hintergrundspektrum Probe	1000

4.5.1. Versuche im Festbettreaktor

Ozonolyse

Vor der Ozonolyse wurde die eingewogene Probe im Festbettreaktor bei 100 – 110 °C im Stickstoffstrom getrocknet. Zur Kontrolle des Trocknungsfortschritts wurde die Gasphase in der Gasmesszelle analysiert. Nach Abkühlen auf Zimmertemperatur wurde die Probe gewogen, um den Masseverlust durch Wasser zu bestimmen. Im Anschluss wurde die Probe wieder eingebaut und das Hintergrundspektrum aufgenommen, wobei die Gasmesszelle mit 300 mL min⁻¹ kaltvergastem Stickstoff (MFC 1: 135 mL min⁻¹, MFC 2: 165 mL min⁻¹) über den Bypass gespült wurde. Danach erfolgte das Spülen des Reaktors bis kein Wasser und CO₂ mehr detektiert wurden. MFC 2 wurde auf Sauerstoff (165 mL min⁻¹) geschaltet und der Ozonisator in Betrieb genommen. Das entstandene O₂/O₃-Gemisch wurde mit 135 mL min⁻¹ Stickstoff (MFC 1) verdünnt und solange über den Bypass in die Gasmesszelle geleitet bis die Ozonkonzentration konstant blieb (Vorlauf: 30 – 45 min). Während dieser Zeit wurde der Reaktor auf die gewählte Reaktionstemperatur geheizt. Die Reaktion wurde durch Einleiten des N₂/O₃/O₂-Gasstroms in den Reaktor gestartet und mittels Kinetik-Scans verfolgt. Nach Beenden der Ozonolyse durch Ausschalten des Ozonisators und Umschalten des MFC 2 auf N₂ wurde der Reaktor unter Stickstoff abgekühlt und die Probe gewogen.

Temperaturprogrammierte Desorption

Für die Durchführung einer temperaturprogrammierten Desorption wurde ein Teil der oxidierten Probe in den Reaktoreinsatz eingewogen und der Reaktor verschlossen. Die IR-Gasmesszelle wurde über den Bypass mit 165 mL min⁻¹ kaltvergastem Stickstoff gespült und das Hintergrundspektrum aufgenommen. Im Anschluss wurde der Reaktor mit 158 mL min⁻¹ N₂ (MFC 2) gespült, wobei die Gasphase analysiert wurde. Bei Vorliegen einer Nulllinie wurden ein neuer Kinetik-Scan sowie die Heizrampe mit einer Heizrate $\beta = 10 \text{ K min}^{-1}$ gestartet. Eine halbe Stunde nach Erreichen der Endtemperatur erfolgte die Kühlung des Reaktor von außen mit Druckluft. Nach dem Ausbau der Probe wurde diese gewogen und zur Elementaranalyse gegeben. Eine TPD-Messreihe umfasst insgesamt neun unterschiedlich hoch getemperte Proben (Endtemperaturen: 100 – 500 °C, Intervall: 50 °C).

4.5.2. Versuche in der DRIFTS-Messzelle

Ozonolyse

Es konnte keine geeignete, ozonbeständige Substanz als Referenz gefunden werden. Deshalb wurde als Referenzspektrum das Probenspektrum vor der Ozonolyse verwendet. Für die Durchführung der Ozonolyse in der DRIFTS-Messzelle wurde ein Probenöpfchen mit nur einer Vertiefung genutzt. Es hat einen Durchmesser von 15 mm. Die Höhe lässt sich mit Hilfe von passgenauen Einlegeplättchen auf 5, 2 und 3,5 mm einstellen. Das zuvor bei 100 °C getrocknete Probenmaterial wurde in der geschlossenen DRIFTS-Messzelle auf die gewünschte Reaktionstemperatur gebracht. Parallel dazu wurde der Vorlauf des Ozonisators über die Gasmesszelle verfolgt ($135 \text{ mL min}^{-1} \text{ N}_2$ und $165 \text{ mL min}^{-1} \text{ O}_2$). Nach Erreichen einer konstanten Ozonproduktion wurde der Stickstoff in die DRIFTS-Zelle geleitet und ein Spektrum der Probe als Referenzspektrum aufgenommen. Zum Starten der Reaktion wurde das O_3/O_2 -Gemisch ebenfalls zur DRIFTS-Zelle geleitet und vorher mit Hilfe eines T-Stücks mit dem Stickstoff verdünnt. Die In-situ-DRIFTS-Untersuchung der Reaktion erfolgte durch Aufnahme von Kinetik-Scans. Zum Beenden der Reaktion wurde der Ozonisorator ausgeschaltet und die Messzelle abgekühlt.

4.5.3. Hydrothermale Carbonisierung im Autoklav

Die Versuche zur hydrothermalen Carbonisierung wurden in einem Edelstahl-Autoklav durchgeführt. Dieser weist ein Reaktorvolumen von 50 cm^3 auf und wird mit Hilfe von Kupfer-O-Ringen im Deckel gasdicht verschlossen. Im Deckel befinden sich ein Manometer und ein Nadelventil, das als Gasauslass dient. Die zulässigen Betriebsbedingungen sind 450 °C und 20 MPa bzw. 150 °C und 25 MPa. Die Temperaturregelung erfolgt über einen Eurotherm-Regler, der mit fünf Heizpatronen zu je 200 Watt verbunden ist. Die Heizpatronen befinden sich in einem Aluminium-Heizblock mit passgenauer, zentrierter Aussparung, in die der Autoklav nach Befüllen eingesetzt wird. Unter dem Heizblock ist ein Magnetrührer platziert. Mit Hilfe eines Edelstahl-Rührfisches wird die Lösung während der Reaktion durchmischt. Nach Erreichen der festgelegten Reaktionszeit wird der Reaktor außerhalb des Heizblocks an Luft auf Zimmertemperatur abgekühlt.

Als Modellsubstanz für einen nachwachsenden Rohstoff wurde Cellulose in Form von handelsüblicher Watte (Firma Hartmann) verwendet. 2 g Watte wurden in 50 mL Wasser bei 200 °C in dem oben beschriebenen Autoklav unter Zusatz von 1 % (g g⁻¹) konzentrierter Essigsäure für 5, 8, 12, 17 und 24 Stunden gerührt. Dabei stellt sich ein Druck von etwa 30 bar ein. Das entstandene Produkt wurde an einer Wasserstrahlpumpe abgesaugt und der Rückstand im Trockenschrank bei 110 °C für sechs Stunden getrocknet. Die Aufnahme der DRIFT-Spektren erfolgt mit den in Tab. 4-4 angegebenen Einstellungen.

4.6 Verwendete Proben

Die verwendete pulverförmige Aktivkohle PKD (CarboTech AC GmbH) auf Steinkohlebasis wurde durch Wasserdampf-Aktivierung hergestellt. Die vom Hersteller erhaltenen produktspezifischen Daten sind in Tab. 4-5 gezeigt.

Tab. 4-5: Produktspezifische Daten der Aktivkohle PKD [TechInfo1].

Wassergehalt	5,0 % (g g ⁻¹)
Aschegehalt	< 6,0 % (g g ⁻¹)
pH-Wert	7 – 9
BET-Oberfläche	≈ 1000 m ² g ⁻¹
Kornverteilung < 75 μm	> 90 %

Die Tieftemperaturstickstoffabsorption mit dem Gerät Autosorb 3B der Firma Quantachrome liefert eine spezifische Oberfläche (BET-Oberfläche) von 1078 m² g⁻¹. Der mittlere Porendurchmesser beträgt 20 Å. Die Schüttdichte wurde zu 645 g L⁻¹ bestimmt. Die Elementaranalysen wurden mit Hilfe des Geräts VarioEL der Firma Elementar Analysensysteme GmbH durchgeführt. Für die Aktivkohle PKD ergibt sich eine Zusammensetzung von: C = 76,99 % (g g⁻¹), N = 0,28 % (g g⁻¹) und H = 1,04 % (g g⁻¹). Der Sauerstoffgehalt wird als Rest zu 100 % angesehen. Daraus ergibt sich O = 21,69 % (g g⁻¹).

In der TEM-Aufnahme in Abb. 4-14 der Aktivkohle PKD sind deutlich die einzelnen Graphenschichten zu erkennen aus denen sie aufgebaut ist.

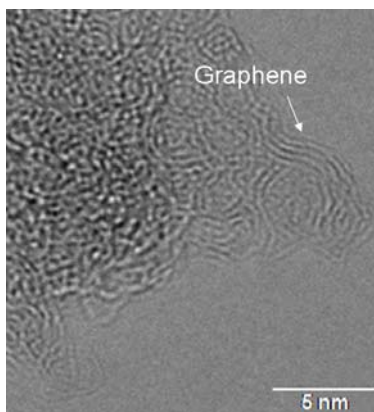


Abb. 4-14: TEM-Aufnahmen der Aktivkohle PKD.

Die Aktivkohle Kugelskohle SAC 12x40 wurde ebenfalls aus Steinkohle hergestellt. Die produktspezifischen Daten des Herstellers können Tab. 4-6 entnommen werden.

Tab. 4-6: Produktspezifische Daten der Aktivkohle SAC 12x40 (TechInfo2].

Rütteldichte	kg m ⁻³	480 ± 20
Wassergehalt	% (g g ⁻¹)	< 5,0
Aschegehalt	% (g g ⁻¹)	< 10,0
BET-Oberfläche	m ² g ⁻¹	> 1100
Kornverteilung		
> 1,7 mm	% (g g ⁻¹)	max. 2
< 0,4 mm	% (g g ⁻¹)	max. 2

Für die Kugelskohle wurden mit Hilfe des Geräts Autosorb 3B die spezifische Oberfläche zu 1348 m² g⁻¹ sowie der mittlere Porendurchmesser zu 18 Å bestimmt. Die Schüttdichte beträgt 581 g L⁻¹. Die Elementaranalyse ergab die folgende Zusammensetzung: C = 96,85 % (g g⁻¹), N = 0,01 % (g g⁻¹) und H = 0,79 % (g g⁻¹). Der Rest zu 100 % entspricht O = 2,35 % (g g⁻¹).

Für die Versuche zur hydrothermalen Carbonisierung von Biomasse wurde handelsübliche Watte der Firma Hartmann eingesetzt. Die Elementaranalyse der Watte ergab einen C-Gehalt von 42,31 % (g g⁻¹), 6,43 % (g g⁻¹) Wasserstoff und keinen Stickstoff. Aus dem Rest zu 100 % ergibt sich ein O-Gehalt von 51,26 % (g g⁻¹). Daraus kann die Summenformel C₆H(H₁₀O₅) abgeleitet werden.

4.7 Simulation der IR-Spektren

IR-Spektren können mit einer geeigneten Anzahl von Einzelbanden dargestellt werden. Die einzelnen Banden sind durch die drei Parameter Bandenzentrum, Halbwertsbreite und Intensität beschrieben. Es ist bekannt, dass sich Lorentz- und Gauß-Funktionen zur Simulation von IR-Spektren eignen. Die Funktionen sind wie folgt definiert:

Gauß-Funktion

$$y = \frac{A}{w \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2}{w^2}\right) \quad \text{Gl. 4-1}$$

A	Fläche unter der Kurve
w	Halbwertsbreite der Kurve

Lorentz-Funktion

$$y = \frac{A}{2\pi} \cdot \frac{w}{(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_0)^2 + \left(\frac{w}{2}\right)^2} \quad \text{Gl. 4-2}$$

$\tilde{\nu}_0$	Bandenzentrum
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl

Bei Gasphasenspektren bei erhöhtem Druck ergeben sich Voigtprofile, die durch eine Faltung von Lorentz- und Gauß-Funktionen entstehen. Für Festkörper-IR-Spektren werden außer reinen Gauß- bzw. Lorentz-Funktionen auch Produkt- oder Summenfunktionen der beiden eingesetzt [Gün 1996].

Wenn sich Banden im Spektrum überlagern, ist eine Bestimmung der Anzahl der Einzelbanden nötig. Hierzu kann versucht werden, die Auflösung der Spektren zu verbessern, um die Lage der Bandenmaxima zu bestimmen. Gelingt dies nicht, müssen die Bandenlage und -anzahl visuell geschätzt werden. Die Berechnung der Bandenparameter erfolgt durch eine iterative Optimierung ebendieser, bis die Fehlerquadratsumme minimal ist. Abb. 4-15 zeigt beispielhaft ein experimentell aufgenommenes IR-Spektrum und das aus vier Gauß-Einzelfunktionen simulierte Spektrum.

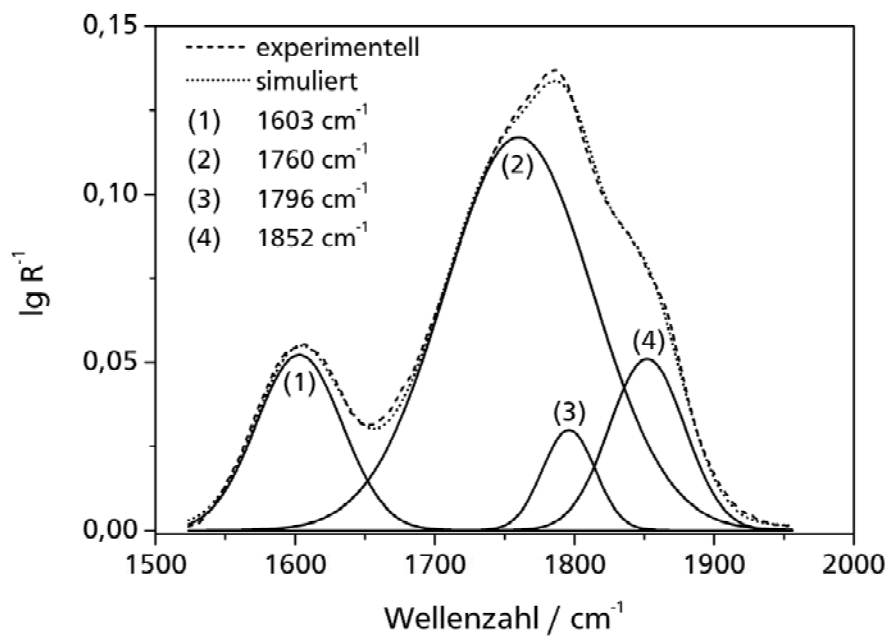


Abb. 4-15: Beispiel für die Simulation eines IR-Spektrums mit vier Gauß-Einzelfunktionen.

Das simulierte Spektrum berechnet sich mit der in Gl. 4-1 angegebenen Formel durch Addition der Einzelfunktionen ($i = 1, 2, n$ mit n = Anzahl Gauß-Einzelfunktionen, Gl. 4-3).

$$y_{sim} = \sum_{i=1}^n \frac{A_i}{w_i \cdot \sqrt{\frac{\pi}{2}}} \cdot \exp\left(-\frac{2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{0,i})^2}{w_i^2}\right) \quad \text{Gl. 4-3}$$

Die Fehlerquadratsumme wird wie folgt gebildet (Gl. 4-4):

$$FQS = \sum_{k=\tilde{\nu}_1}^{\tilde{\nu}_2} (y_{exp,k} - y_{sim,k})^2 \quad \text{Gl. 4-4}$$

Die Fehlerquadratsumme wird durch Variation der Parameter der Gauß-Funktionen mit dem Parameterschätzer von MS-Excel® minimiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Das Kapitel gliedert sich in vier Themengebiete. Diese sind:

- die Übertragung der Methode zur Quantifizierung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auf Aktivkohle
- die MTBE-Spaltung mit Kugelskohle als Katalysator als ein Beispiel, bei dem die oxidative Nachbehandlung einer Aktivkohle einen starken Einfluss auf die katalytischen Eigenschaften des Feststoffs hat
- die hydrothermale Carbonisierung von Cellulose
- Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle.

5.1 Quantifizierung der Oberflächengruppen auf Aktivkohle

Zur Untersuchung der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auf einer Aktivkohle wurde die Aktivkohle PKD durch oxidative Behandlung mit Ozon funktionalisiert. Abb. 5-1 zeigt Ex-situ-DRIFT-Spektren von unterschiedlich lang ozonisierten Proben (90, 120 und 180 min) mit KBr als Referenz. Zum Vergleich ist auch das entsprechende Spektrum der unbehandelten Aktivkohle dargestellt.

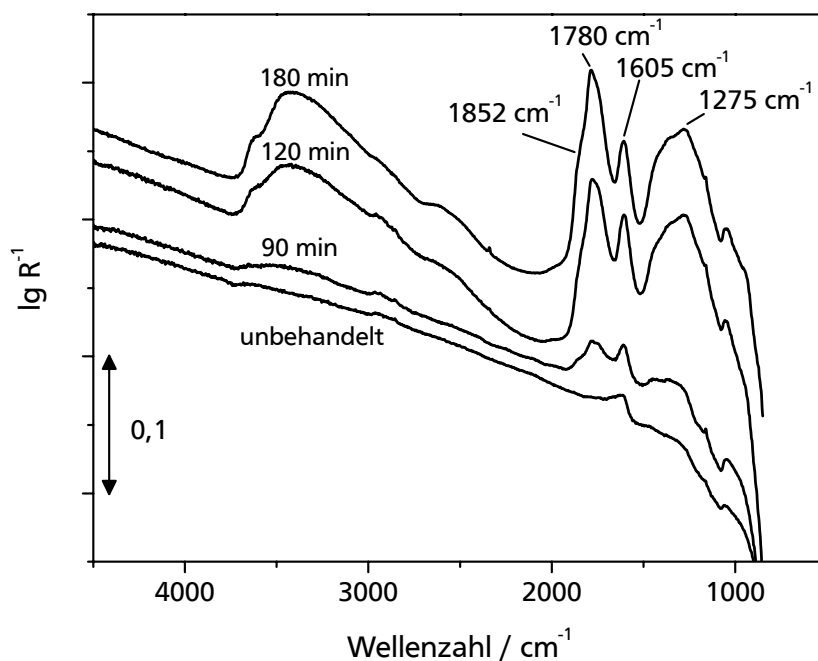


Abb. 5-1: Ex-situ-DRIFT-Spektren der Aktivkohle PKD mit unterschiedlichen Oxidationsgraden. KBr diente als Referenz. Oxidationsbedingungen: 60 °C, 4000 ppm (L L^{-1}) O_3 in 310 mL min^{-1} $\text{O}_2/\text{O}_3/\text{N}_2$.

Durch die oxidative Behandlung entstehen neue Banden, deren Intensitäten mit der Oxidationsdauer zunehmen. Die Elementaranalyse zeigt, dass die Bandenzunahme mit dem Oxidationsgrad der Probe korreliert (Tab. 5-1).

Tab. 5-1: Elementaranalyse verschieden lang ozonisierter Aktivkohleproben aus Abb. 5-1.

	Massenanteil / % (g g ⁻¹)			
	C	H	N	O
unoxidiert	77,00	1,04	0,28	21,68
90 min	71,43	1,00	0,27	27,30
120 min	68,50	0,98	0,33	30,69
180 min	64,00	1,05	0,28	34,67

In der Region zwischen 1000 – 1900 cm⁻¹ in Abb. 5-1 bilden sich drei Hauptpeaks (1275, 1605 und 1780 cm⁻¹) und eine weitere, sehr breite Bande entsteht um 3300 cm⁻¹. Im Wellenzahlbereich von 850 – 1500 cm⁻¹ liegen die charakteristischen Absorptionen vieler verschiedener Strukturelemente, wie C-C-, C=C-, O-H-, C-O- und C-H-Schwingungen [Maw 2001, Hes 1995]. Aufgrund der starken Überlagerung dieser Vielzahl an Schwingungen bleibt diese Region für die qualitative Zuordnung der Oberflächengruppen unbeachtet. Banden in der Region von 2700 – 3600 cm⁻¹ stammen von C-OH-Streckschwingungen aus Phenolen oder Carbonsäuren. Oberhalb von 3600 cm⁻¹ absorbieren freie OH-Gruppen [Chi 2005, Hes 1995]. Im Weiteren wird für die Analyse der sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen der Bereich von 1500 – 1950 cm⁻¹ genauer betrachtet. Bei der Bande um 1780 cm⁻¹ ist eine Schulter bei etwa 1852 cm⁻¹ zu erkennen. Diese Wellenzahlbereiche sind mit C=O-Streckschwingungen von Carbonsäure- und Lactongruppen verknüpft. Anhydridgruppen sind im IR-Spektrum durch das Auftreten zweier Absorptionsbanden im Bereich 1700 – 1870 cm⁻¹ gekennzeichnet [Zhu 1994, Hes 1995]. Polyaromatische C=C-Streckschwingungen ergeben eine schwache Bande bei 1590 – 1640 cm⁻¹. Es ist aus der Literatur bekannt, dass mit dem aromatischen System konjugierte Carbonylgruppen die polyaromatischen Streckschwingungen verstärken. Deshalb wird die Bande bei 1605 cm⁻¹ als Maß für hoch konjugierte Carbonyl- bzw. Chinongruppen verwendet [Zhu 1994].

Strategie der Bandenzuordnung

Die in dieser Arbeit angewandte Strategie zur Bandenzuordnung beruht auf der Kombination von temperaturprogrammierter Desorption (TPD) und DRIFT-Spektroskopie. Die Vorgehensweise ist in Abb. 5-2 schematisch dargestellt.

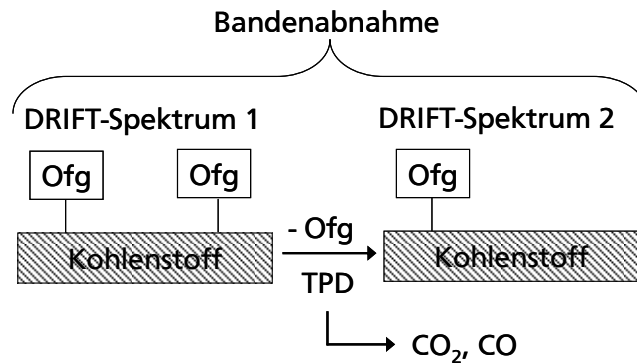


Abb. 5-2: Schematische Darstellung der Vorgehensweise für die Zuordnung einzelner Absorptionsbanden zu bestimmten Oberflächengruppen.

Von einem kohlenstoffbasierten Material mit Oberflächengruppen, die in dieser Arbeit durch Ozonolyse der Aktivkohle generiert wurden, wird das DRIFT-Spektrum 1 aufgenommen. Im Anschluss wird eine temperaturprogrammierte Desorption durchgeführt, bei der sich je nach Temperatur bestimmte Oberflächengruppen zersetzen. Die hierbei freigesetzten Zersetzungsgase CO und CO₂ werden mittels IR-Gasmesszelle quantitativ in Abhängigkeit der Temperatur erfasst. Von dem getemperten C-Material wird das DRIFT-Spektrum 2 aufgenommen. Beim Vergleich der beiden Spektren zeigt sich eine Bandenabnahme bei bestimmten Wellenzahlen. Die beobachtete Bandenabnahme wird mit den CO- und CO₂-Profilen aus der TPD korreliert. Anhand von Literaturdaten der Zersetzungstemperaturen und -gase sowie der Bandenlagen können die verschiedenen Oberflächengruppen bestimmten Absorptionsbanden zugeordnet werden.

Temperaturprogrammierte Desorption

Während der TPD-Messung der für drei Stunden oxidierten Aktivkohle aus Abb. 5-1 werden Wasser, CO und CO₂ freigesetzt. In Abb. 5-3 ist der Verlauf der desorbierten Stoffmengen von CO und CO₂ sowie der Integralwert der Wasserbanden (keine Kalibrierung der Gasmesszelle für Wasser) in Abhängigkeit der Temperatur bei der TPD bis 500 °C gezeigt. Insgesamt wurden neun TPD-Messungen durchgeführt (Endtemperaturen: 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 und 500 °C).

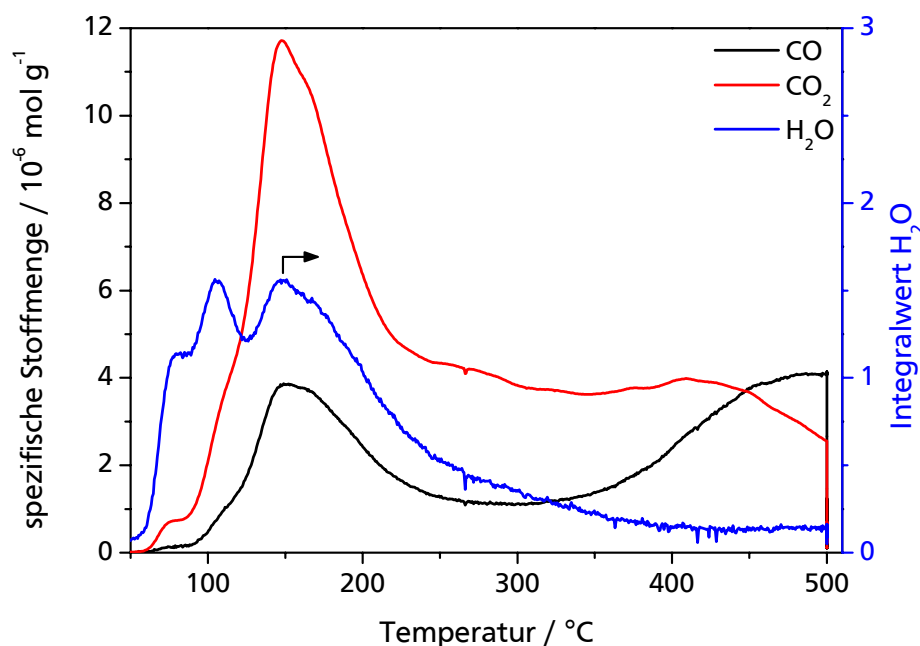


Abb. 5-3: Bei der TPD freigesetzte Stoffmengen von CO und CO₂ bezogen auf die eingesetzte Probenmasse sowie der Integralwert der Wasserbanden (rechte Y-Achse).

Die Wasserdesorption zeigt Maxima bei 100 und 150 °C. Das Erste kann auf freiwerdendes physisorbiertes Wasser zurückgeführt werden. Die Freisetzung bei 150 °C kann entweder von Wasser aus Poren stammen oder auf die Bildung von Anhydridgruppen durch Kondensation zweier benachbarter Carbonsäuregruppen hindeuten. Um etwa 150 °C ist sowohl für CO als auch für CO₂ ein Maximum zu erkennen. Die CO₂-Freisetzung resultiert aus der Zersetzung von Carbonsäuregruppen. In der Literatur wird die Freisetzung von CO im Allgemeinen erst ab etwa 400 °C beschrieben. Bei dem Großteil der Veröffentlichungen wird der CO-Peak bei niedrigeren Temperaturen als 400 °C ignoriert, da er verglichen mit der CO-Desorption ab 400 °C klein ist. Es gibt jedoch auch einige Arbeiten, in denen die CO-Freisetzung ab 240 °C diskutiert wird. Solche Desorptionstemperaturen für CO werden der Zersetzung von Carbonylgruppen in α -substituierten Ketonen und Aldehyden zugeordnet [Sur 1993, Mor 1997, Fig 2007]. Ab 350 °C wird aufgrund der Zersetzung von Anhydrid- und Carbonylgruppen wieder vermehrt CO freigesetzt, wohingegen die Desorption von CO₂ abnimmt.

Zur Validierung der beobachteten Desorptionstemperaturen, insbesondere der Freisetzung von CO bei 150 °C, wurde eine temperaturprogrammierte Desorption bis 1000 °C in der TG-MS-Apparatur durchgeführt. Die erhaltenen Verläufe der Ionenströme der Massen 28 und 44 u sind in Abhängigkeit der Temperatur in Abb. 5-4 dargestellt.

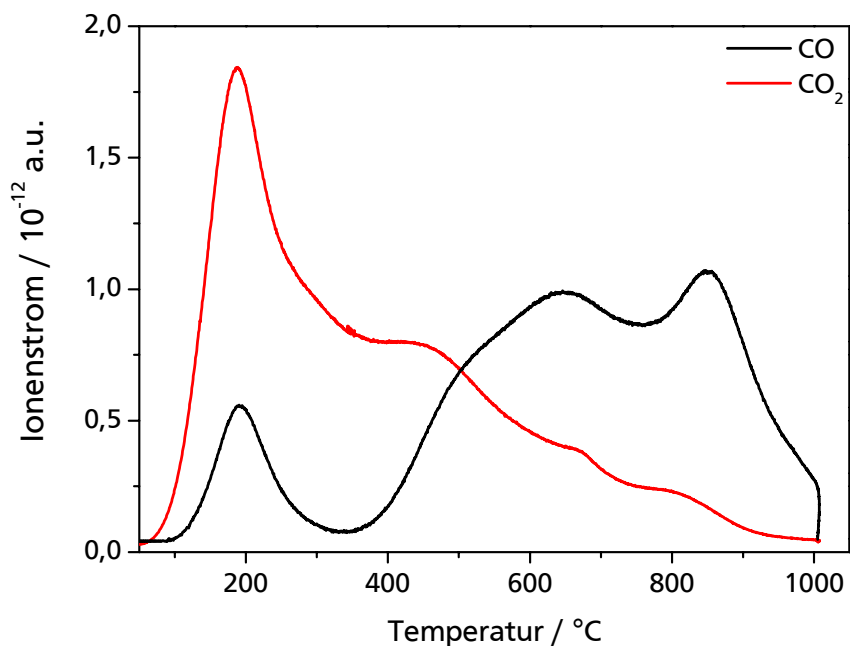


Abb. 5-4: Verlauf der Ionenströme der Massen 28 (CO) und 44 u (CO₂) bei einer TPD der oxidierten Aktivkohle bis 1000 °C (50 mL min⁻¹ Argon, Heizrate 10 K min⁻¹).

Die TPD-Versuche mit der oxidierten Aktivkohle in der TG-MS-Apparatur bestätigen die mit der IR-Gasmesszelle beobachteten Desorptionstemperaturen von CO und CO₂. Eine Anpassung der Profile mit Gauß-Funktionen ergab die in Tab. 5-2 zusammengefassten Desorptionstemperaturen.

Tab. 5-2: Durch Anpassung der TPD-Profile aus Abb. 5-4 erhaltene Desorptionstemperaturen für CO und CO₂.

Temperaturmaxima der Einzelfunktionen / °C						
CO	189	254	527	677	839	912
CO ₂	181	267	365	493	648	794

Die Simulation der TPD-Profile bis 1000 °C zeigt, dass die CO und CO₂-Freisetzungen in sechs Desorptionsprozesse unterteilt werden können. Bei 189 °C desorbieren besonders instabile α -substituierte Carbonyle zu CO, wohingegen bei 181 °C CO₂ aufgrund der

Zersetzung von Carbonsäuregruppen frei wird. Bei 365 °C wird CO₂ von Lactongruppen freigesetzt. Die Desorption von CO und CO₂ bei rund 260 °C kann mit der Zersetzung von Anhydridgruppen zu den beiden Gasen erklärt werden. Bei höheren Temperaturen ab 500 °C setzen Carbonyle, Ether, Phenole und Pyrone CO frei.

In Abb. 5-5 sind die bei einer TPD freigesetzten Gesamtstoffmengen von CO und CO₂ in Abhängigkeit von der Endtemperatur der temperaturprogrammierten Desorption aufgetragen.

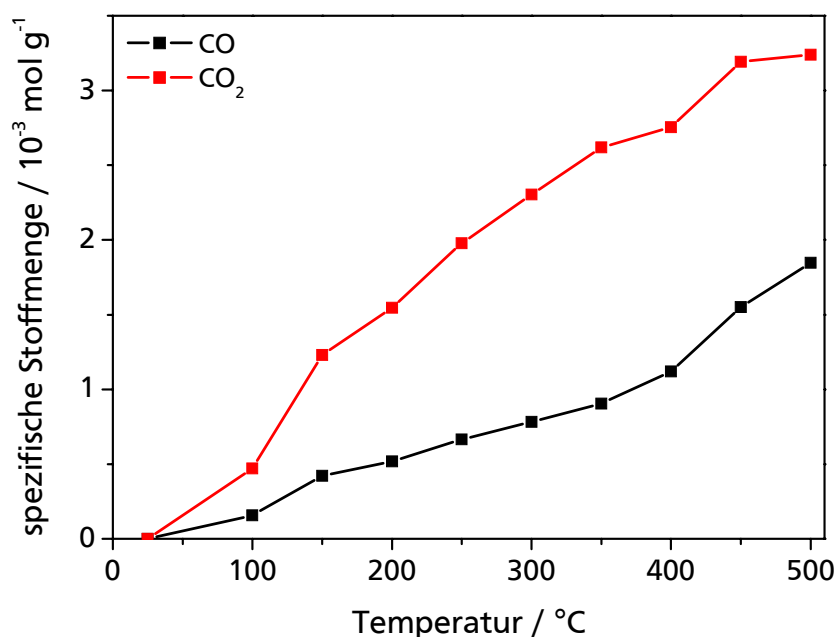


Abb. 5-5: Bei den TPD-Experimenten freigesetzte Stoffmengen von CO und CO₂ bezogen auf die Probenmasse.

Die CO-Desorption kann in zwei Bereiche mit unterschiedlichen Steigungen unterteilt werden. Zu der Zersetzung von α -substituierten Ketonen und Aldehyden sowie von Anhydridgruppen kommt ab etwa 400 °C die Zersetzung von Carbonylgruppen, wodurch die freigesetzte Gesamtstoffmenge an CO deutlich erhöht wird. Bei CO₂ ist aufgrund der Zersetzung von Carbonsäuregruppen ein starker Anstieg bis 150 °C zu beobachten. Die Steigung der Kurve nimmt dann leicht ab. Dies könnte mit der einsetzenden Bildung von Anhydridgruppen aus zwei Carbonsäuregruppen erklärt werden. Ab 400 °C wird durch die Desorption von Lactongruppen ebenfalls CO₂ freigesetzt.

Die Elementaranalysen der unbehandelten und der oxidierten Aktivkohle (PKD-ox) sowie der Proben aus den TPD-Experimenten sind in Tab. 5-3 aufgelistet.

Tab. 5-3: NCH-Gehalt aus der Elementaranalyse.

Probe	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)			
	N	C	H	O
PKD	0,28	76,99	1,04	21,69
PKD-ox	0,34	62,37	1,10	36,19
100 °C	0,30	62,74	1,11	35,85
150 °C	0,34	65,78	0,80	33,08
200 °C	0,36	67,60	0,78	31,26
250 °C	0,35	67,67	0,75	31,23
300 °C	0,33	68,43	0,80	30,44
350 °C	0,29	69,54	0,71	29,46
400 °C	0,37	70,26	0,72	28,65
450 °C	0,46	71,92	0,70	26,92
500 °C	0,42	72,90	0,67	26,01

Der Gehalt an Sauerstoff ist durch die Oxidation um 14,5 % (g g⁻¹) gestiegen. Mit steigender Endtemperatur bei der TPD sinkt der Sauerstoffgehalt wieder, jedoch fällt er auch bei 500 °C noch nicht unter den Gehalt der Ausgangssubstanz. Somit sind bei 500 °C noch nicht alle durch die Ozonolyse generierten Oberflächengruppen desorbiert.

DRIFT-Spektroskopie

Die Ex-situ-DRIFT-Spektren der Probe PKD-ox (25 °C) und der neun getemperten Proben aus den TPD-Experimenten im Festbettreaktor sind in Abb. 5-6 dargestellt. Die unbehandelte Aktivkohle (PKD) diene als Referenz.

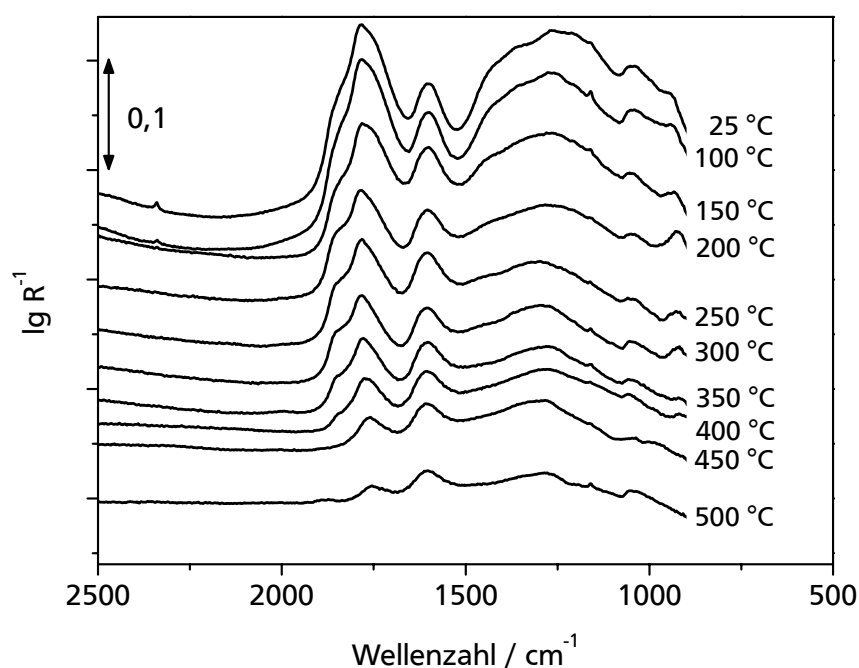


Abb. 5-6: Ex-situ-DRIFT-Spektren der getemperten Proben sowie der oxidierten Probe mit der unbehandelte Aktivkohle PKD als Referenz.

Beim Vergleich der Spektren bei verschiedenen Endtemperaturen zeigen sich unterschiedliche Zersetzungskinetiken der Banden. Die Bande bei 1605 cm^{-1} zeigt bis 350 °C kaum eine Änderung und wird dann mit steigender Temperatur kleiner. Im Gegensatz dazu nehmen die Banden bei 1780 cm^{-1} und im Bereich von $1200 - 1500\text{ cm}^{-1}$ bereits ab 100 °C stetig ab. Durch die Abnahme bei 1780 cm^{-1} wird ab 150 °C die Schulter bei 1852 cm^{-1} hervorgehoben. Ab 300 °C verliert auch diese Bande an Intensität.

Simulation der DRIFT-Spektren

Zur Identifizierung und anschließenden Quantifizierung der Oberflächengruppen wurden die im DRIFT-Spektrum überlagerten Banden im Bereich von $860 - 2000\text{ cm}^{-1}$ mit zehn Gauß-Funktionen simuliert. Der betrachtete Wellenzahlbereich wurde aufgrund der besseren Auswertbarkeit bis 860 cm^{-1} statt nur bis 1500 cm^{-1} gewählt. In der weiteren Diskussion werden jedoch nur die Einzelfunktionen im Bereich $1500 - 2000\text{ cm}^{-1}$ diskutiert. Als Startparameter wurden die in Tab. 5-4 angegebenen Werte verwendet.

Tab. 5-4: Startparameter für die Simulation der Ex-situ-DRIFT-Spektren mit zehn Gauß-Funktionen.

Peakzentrum / cm^{-1}	Halbwertsbreite / cm^{-1}
947	63
1036	62
1125	159
1244	180
1445	190
1600	84
1737	85
1762	100
1797	50
1850	48

Bei der Minimierung der Fehlerquadratsumme wurden als Nebenbedingung Abweichungen vom Startwert für die Peakzentren von $\pm 10 \text{ cm}^{-1}$ zugelassen. Die aus der Simulation der Spektren erhaltenen Verläufe der Bandenintegrale der fünf Einzelfunktionen im Bereich von $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ sind in Abhängigkeit von der Endtemperatur bei der TPD in Abb. 5-7 dargestellt.

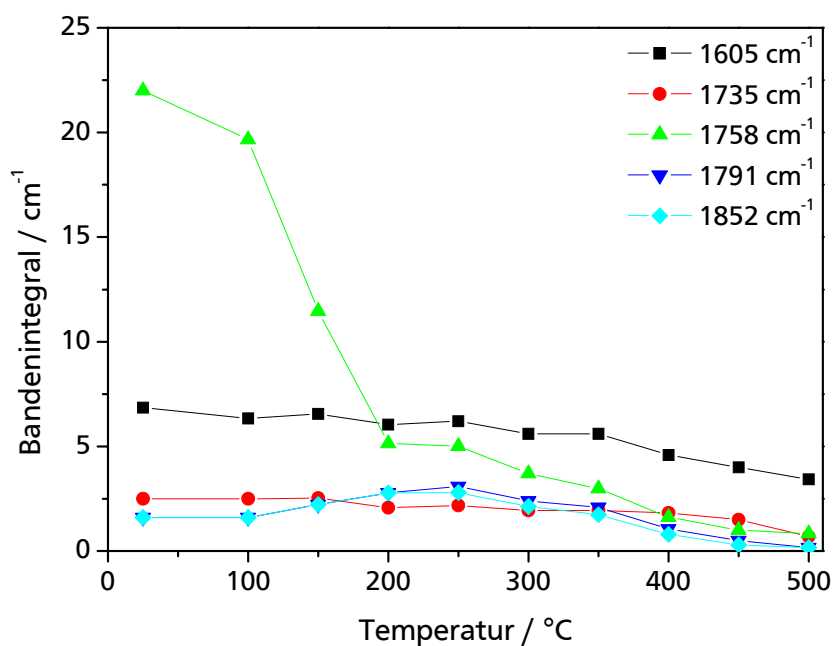


Abb. 5-7: Integralwerte der Banden im Bereich $1500 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ aus der Simulation der Spektren in Abb. 5-6 mit Gauß-Einzelfunktionen.

Der Integralwert der Bande bei 1605 cm^{-1} bleibt erst relativ konstant und nimmt dann ab 400 °C ab. Die Bande bei 1735 cm^{-1} zeigt ein ähnliches Verhalten und verliert ebenfalls ab 400 °C an Intensität. Der Verlauf des Peaks bei 1758 cm^{-1} zeigt zu Beginn (100 °C) einen rapiden Abfall, der ab 200 °C flacher wird. Bei 500 °C erreicht der Integralwert annähernd Null. Die Bandenintegrale der Einzelfunktionen bei 1791 und 1852 cm^{-1} zeigen einen fast übereinstimmenden Verlauf. Im Bereich ab 250 °C ist das Integral der Banden bei 1791 cm^{-1} etwas größer als das der Bande bei 1852 cm^{-1} . Beide Bandenintegrale steigen im Bereich von $150 - 250\text{ °C}$ an und fallen ab 300 °C stark ab.

Durch den Vergleich der Integralverläufe aus Abb. 5-7 mit den aus der Literatur bekannten spezifischen Zersetzungstemperaturen und den charakteristischen IR-Absorptionsbanden der sauerstoffhaltigen Gruppen, können die fünf separierten Banden verschiedenen Oberflächengruppen zugeordnet werden. Die Bande bei 1605 cm^{-1} wird, wie zuvor erläutert, als Maß für Carbonylgruppen angesehen. In der Literatur wird unter anderem die Zersetzung von α -substituierter Carbonylgruppen ab bereits 240 °C beschrieben [Sur 1993]. Im Allgemeinen wird jedoch eine Zersetzungstemperatur für Carbonylgruppen oberhalb 500 °C angegeben. Carbonsäuregruppen erscheinen im DRIFT-Spektrum bei 1758 cm^{-1} und zersetzen sich bereits ab 100 °C zu CO_2 . Alternativ zur Zersetzung kann die Abnahme der Carbonsäure auch auf der Bildung von Anhydridgruppen durch Kondensation zweier benachbarter Carbonsäuregruppen beruhen. Die Bande bei 1735 cm^{-1} entspricht Lactongruppen, die bei Temperaturen höher 400 °C Kohlenstoffdioxid als Zersetzungsgas desorbieren. In der Literatur wird beschrieben, dass Anhydridgruppen im IR-Spektrum zwei Peaks zeigen: einen im Bereich von 1750 bis 1790 cm^{-1} und den zweiten bei $1830 - 1880\text{ cm}^{-1}$. Dauben und Epstein untersuchten die Intensitäten verschiedener Anhydride. Im Fall von zyklischen Anhydriden zeigte sich, dass der Peak bei niedrigeren Wellenzahlen größer ist als derjenige bei höheren Wellenzahlen. Der typische Abstand der beiden Banden beträgt etwa 60 cm^{-1} [Dau 1959, Hes 1995]. Die zwei Banden bei 1791 und 1852 cm^{-1} liegen im Wellenzahlbereich der Anhydridgruppen, weisen einen Abstand von 59 cm^{-1} auf und zeigen den gleichen Verlauf des Bandenintegrals. Diese beiden Banden werden daher Anhydridgruppen zugeordnet. Der Anstieg der Banden zwischen 150 und 300 °C kann mit der Bildung von Anhydridgruppen durch Kondensation zweier Carbonsäuren erklärt werden. Bei Temperaturen über 300 °C zersetzen sich die Anhydride zu CO_2 und CO .

Quantifizierung der Oberflächengruppen

Um die vier zugeordneten Gruppen quantifizieren zu können, muss ein Zersetzungs- und Bildungsmechanismus aufgestellt (Abb. 5-8) und die daraus abzuleitende Massenbilanz gelöst werden. Dafür wird angenommen, dass die spezifische Stoffmenge $n_{\text{AK-Ofg}}$ der jeweiligen Oberflächengruppe proportional zu dem entsprechenden Bandenintegralwert $I_{\text{AK-Ofg}}$ im DRIFT-Spektrum ist (Gl. 5-1)[Wie 2007].

$$f_{\text{AK-Ofg}} \cdot I_{\text{AK-Ofg}} = n_{\text{AK-Ofg}} \quad \text{Gl. 5-1}$$

Mit Hilfe des Proportionalitätsfaktors $f_{\text{AK-Ofg}}$ (in mmol g^{-1}) kann über den Wert des Bandenintegrals die spezifische Stoffmenge der betrachteten Oberflächengruppe berechnet werden. Zur Bestimmung des Umrechnungsfaktors für jede der vier identifizierten Gruppen werden die jeweiligen Stoffbilanzen aufgestellt.

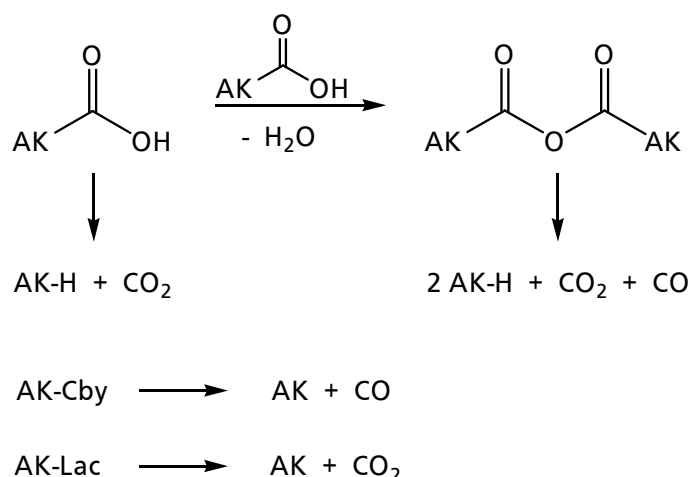


Abb. 5-8: Zersetzungs- und Bildungsmechanismus für die Carbonsäure-, Lacton-, Anhydrid- und Carbonylgruppe. AK / AK-H = Aktivkohle, Cby = Carbonylgruppe, Lac = Lactongruppe.

Der Zersetzungs- und Bildungsmechanismus setzt sich aus den folgenden Reaktionen zusammen. Die Carbonsäuregruppe (1758 cm^{-1}) wird ab 100°C zu CO_2 zersetzt oder bildet ab 150°C durch Kondensation mit einer benachbarten Carbonsäuregruppe eine Anhydridgruppe. Diese Anhydridbildung erklärt auch das zweite Wassermaximum bei 150°C im TPD-Profil (Abb. 5-3). Die Anhydridgruppe (1791 und 1852 cm^{-1}) zerfällt ab 300°C unter Bildung der Desorptionsgase CO und CO_2 . Die Lactongruppe (1735 cm^{-1}) zersetzt sich ab 400°C unter Freisetzung von CO_2 . Als Maß für konjugierte Carbonylgruppen wird die Bande bei 1605 cm^{-1} angesehen. Sie entsteht durch Polarisation von $\text{C}=\text{C}$ -Bindungen durch konjugierte Carbonylgruppen. Bei der Zersetzung dieser

konjugierten Carbonylgruppen ab 400 °C entsteht CO. Es werden weniger C=C-Bindungen polarisiert, wodurch die Intensität der Bande abnimmt.

Als Folge der temperaturprogrammierten Desorptionen werden die Oberflächengruppen je nach Tempertemperatur partiell oder vollständig zerstört und das Bandenintegral im DRIFT-Spektrum nimmt ab (vgl. Abb. 5-6 und Abb. 5-7). Für die Betrachtung dieser Intensitätsabnahmen ergibt sich für die Stoffbilanz einer Oberflächengruppe die folgenden Gleichung (Gl. 5-2). Der Index RT steht für die nicht getemperte Probe; Tx ist die bis zu einer Endtemperatur x getemperte Probe.

$$f_{AK-Ofg} \cdot (I_{AK-Ofg, RT} - I_{AK-Ofg, Tx}) = n_{AK-Ofg, RT} - n_{AK-Ofg, Tx} \quad \text{Gl. 5-2}$$

Für die Stoffbilanzen der vier Oberflächengruppen (CS: Carbonsäure, Anh: Anhydrid, Lac: Lacton, Cby: Carbonyl) und der Gaskomponenten ergeben sich auf Grundlage von Abb. 5-8 die Formeln in Gl. 5-3 bis Gl. 5-8. Der Index D kennzeichnet Zersetzungsvorgänge; der Index B kennzeichnet Bildungsreaktionen.

Die Intensität der Carbonsäuregruppen nimmt sowohl durch ihre Zersetzung zu CO₂ als auch aufgrund der Anhydridbildung durch Kondensation zweier Carbonsäuregruppen ab:

$$n_{AK-CS, RT} - n_{AK-CS, Tx} = (n_{AK-CS, RT}^D - n_{AK-CS, Tx}^D) - 2 \cdot (n_{AK-Anh, RT}^B - n_{AK-Anh, Tx}^B) \quad \text{Gl. 5-3}$$

Anhydridgruppen, die durch Kondensation zweier Carbonsäuregruppen gebildet werden können, zersetzen sich zu CO und CO₂:

$$n_{AK-Anh, RT} - n_{AK-Anh, Tx} = (n_{AK-Anh, RT}^B - n_{AK-Anh, Tx}^B) + (n_{AK-Anh, RT}^D - n_{AK-Anh, Tx}^D) \quad \text{Gl. 5-4}$$

Die Lactongruppen setzen bei ihrer Desorption CO₂ frei:

$$n_{AK-Lac, RT} - n_{AK-Lac, Tx} = (n_{AK-Lac, RT}^D - n_{AK-Lac, Tx}^D) \quad \text{Gl. 5-5}$$

Carbonylgruppen zerfallen zu CO:

$$n_{AK-Cby, RT} - n_{AK-Cby, Tx} = (n_{AK-Cby, RT}^D - n_{AK-Cby, Tx}^D) \quad \text{Gl. 5-6}$$

Durch die Zersetzung von Anhydrid- und Carbonylgruppen wird CO gebildet:

$$n_{\text{CO}, \text{Tx}} = \left(n_{\text{AK-Anh}, \text{RT}}^{\text{D}} - n_{\text{AK-Anh}, \text{Tx}}^{\text{D}} \right) + \left(n_{\text{AK-Cby}, \text{RT}}^{\text{D}} - n_{\text{AK-Cby}, \text{Tx}}^{\text{D}} \right) \quad \text{Gl. 5-7}$$

Kohlenstoffdioxid entsteht bei der Desorption von Carbonsäure-, Anhydrid- und Lactongruppen:

$$\begin{aligned} n_{\text{CO}_2, \text{Tx}} = & \left(n_{\text{AK-CS}, \text{RT}}^{\text{D}} - n_{\text{AK-CS}, \text{Tx}}^{\text{D}} \right) \\ & + \left(n_{\text{AK-Anh}, \text{RT}}^{\text{D}} - n_{\text{AK-Anh}, \text{Tx}}^{\text{D}} \right) \\ & + \left(n_{\text{AK-Lac}, \text{RT}}^{\text{D}} - n_{\text{AK-Lac}, \text{Tx}}^{\text{D}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 5-8}$$

Um die unbekannten Zersetzungs- und Bildungsterme (Index D und B) zu eliminieren, werden diese durch Substitution der Gl. 5-3 mit den Gleichungen Gl. 5-4 bis Gl. 5-8 ersetzt. Hieraus resultiert Gl. 5-9:

$$\begin{aligned} n_{\text{AK-CS}, \text{RT}} - n_{\text{AK-CS}, \text{Tx}} = & n_{\text{CO}_2, \text{Tx}} + n_{\text{CO}, \text{Tx}} \\ & - 2 \cdot \left(n_{\text{AK-Anh}, \text{RT}} - n_{\text{AK-Anh}, \text{Tx}} \right) \\ & - \left(n_{\text{AK-Cby}, \text{RT}} - n_{\text{AK-Cby}, \text{Tx}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 5-9}$$

Die spezifischen Stoffmengen in Gl. 5-9 werden mit Hilfe der Beziehung aus Gl. 5-2 ersetzt und man erhält Gl. 5-10:

$$\begin{aligned} f_{\text{AK-CS}} \cdot \left(I_{\text{AK-CS}, \text{RT}} - I_{\text{AK-CS}, \text{Tx}} \right) = & n_{\text{CO}_2, \text{Tx}} - n_{\text{CO}, \text{Tx}} \\ & - 2 \cdot f_{\text{AK-Anh}} \cdot \left(I_{\text{AK-Anh}, \text{RT}} - I_{\text{AK-Anh}, \text{Tx}} \right) \\ & - f_{\text{AK-Cby}} \cdot \left(I_{\text{AK-Cby}, \text{RT}} - I_{\text{AK-Cby}, \text{Tx}} \right) \\ & - f_{\text{AK-Lac}} \cdot \left(I_{\text{AK-Lac}, \text{RT}} - I_{\text{AK-Lac}, \text{Tx}} \right) \end{aligned} \quad \text{Gl. 5-10}$$

In Gl. 5-10 sind die vier zu bestimmenden Umrechnungsfaktoren $f_{\text{AK-CS}}$, $f_{\text{AK-Anh}}$, $f_{\text{AK-Lac}}$ und $f_{\text{AK-Cby}}$ enthalten. Mit den neun durchgeführten TPD-Versuchen bis zu den Endtemperaturen $\text{Tx} = 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450$ und 500°C ergibt sich ein Gleichungssystem mit neun Gleichungen, das durch Minimierung der Fehlerquadratsumme mit MS-Excel® gelöst wird. Aus den experimentellen Daten (s. Tab. 7-6) resultieren die in Tab. 5-5 aufgeführten Umrechnungsfaktoren (Fehlerquadratsumme 0,486).

Tab. 5-5: Identifizierte Oberflächengruppen. Die Oberflächenkonzentrationen wurden für PKD-ox berechnet. ^a bei Anhydridbildung; ^b Doppelbande für Anhydrid bei 1791 und 1852 cm⁻¹. Für die Berechnung des Umrechnungsfaktors für die Anhydridgruppe wurde die Einzelfunktion bei 1791 cm⁻¹ verwendet.

	Carbonyl	Lacton	Carbonsäure	Anhydrid
Peakposition / cm ⁻¹	1605	1735	1758	1791 ^b , (1852)
Desorptionsgas	CO	CO ₂	CO ₂ , (H ₂ O) ^a	CO, CO ₂
Zersetzungstemperatur/ °C	400	400	100	300
Umrechnungsfaktor / mmol g ⁻¹	0,473	0,100	0,141	0,104
Oberflächenkonzentration für PKD-ox / μmol m ⁻²	3,01	0,23	2,88	0,15

Fehlerabschätzung

In Tab. 5-6 ist der über die experimentellen Daten der TPD berechnete Kohlenstoff-Gehalt dem aus der Elementaranalyse bestimmten gegenübergestellt.

Tab. 5-6: Vergleich der aus der Elementaranalyse erhaltenen und der über die bei der TPD freigesetzten Mengen an CO und CO₂ berechneten C-Gehalte.

T / °C	C(EA) / % (g g ⁻¹)	C(TPD) / % (g g ⁻¹)	Abweichung / %
100	62,74	64,31	2,5
150	65,78	66,91	1,7
200	67,60	69,28	2,5
250	67,67	69,61	2,9
300	68,43	70,96	3,7
350	69,54	73,87	6,2
400	70,26	73,35	4,4
450	71,92	74,60	3,7
500	72,90	73,09	0,3

Der Kohlenstoff-Gehalt wurde über die bei den temperaturprogrammierten Desorptionen freigesetzten Mengen an CO und CO₂ berechnet und diese zeigen eine gute Übereinstimmung mit den durch die Elementaranalyse bestimmten Massenanteilen. Die Abweichung liegt bei 0,3 bis 6,2 %. Es fällt auf, dass die aus den experimentellen Daten berechneten Werte immer über den Werten der Elementaranalyse liegen. Dies bedeutet, dass etwas zu wenig

CO und CO₂ während der TPD detektiert wurden. Die Ursachen hierfür können in der Kalibrierung der IR-Gasmesszelle und der Simulation der Gasphasenspektren liegen.

Zur Fehlerabschätzung für die ermittelten Umrechnungsfaktoren wurden die aus den Bandenabnahmen resultierenden Massen an CO und CO₂ bestimmt. Hierzu wurden die Oberflächenkonzentrationen der vier identifizierten Gruppen bei den entsprechenden TPD-Endtemperaturen mit den Umrechnungsfaktoren berechnet. Die Abnahmen der Oberflächenkonzentrationen müssen sich in den freigesetzten Mengen der zugehörigen Desorptionsgase widerspiegeln. Carbonyl- und Anhydridgruppen setzen CO frei, Carbonsäuren, Lactone und Anhydride desorbieren CO₂. Abb. 5-9 zeigt die berechneten und experimentell gemessenen freigesetzten Gesamtmengen von CO und CO₂. Da die Anhydridbildung zu einer Zunahme des Bandenintegrals im DRIFT-Spektrum führt wurde der Temperaturbereich von 150 – 350 °C bei der Berechnung ausgespart.

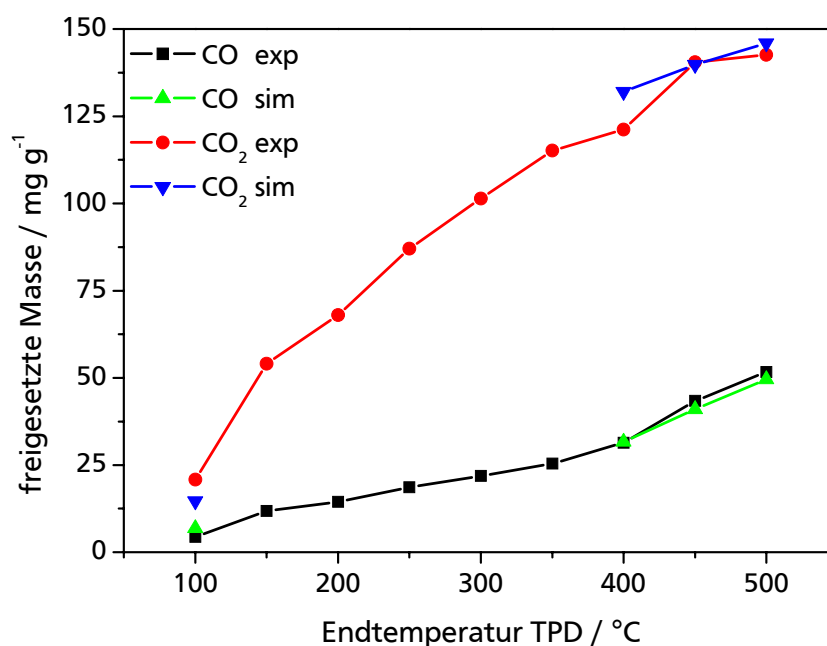


Abb. 5-9: Vergleich der experimentell gemessenen und der mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren berechneten, bei der TPD freigesetzten Massen von CO und CO₂.

Die über die Umrechnungsfaktoren ermittelten freigesetzten Massen CO und CO₂ zeigen nur geringe Abweichungen von den experimentell bestimmten Werten. Für CO weichen die Werte bei 400 – 500 °C um 1 – 6 % und für CO₂ von 1 – 9 % von den gemessenen Werten ab.

Zur weiteren Beurteilung der Umrechnungsfaktoren wurde der aus den Oberflächenkonzentrationen resultierende Massenanteil des Sauerstoffs bestimmt. Abb. 5-10 zeigt die Verläufe des berechneten und des aus der Elementaranalyse erhaltenen Sauerstoffgehalts.

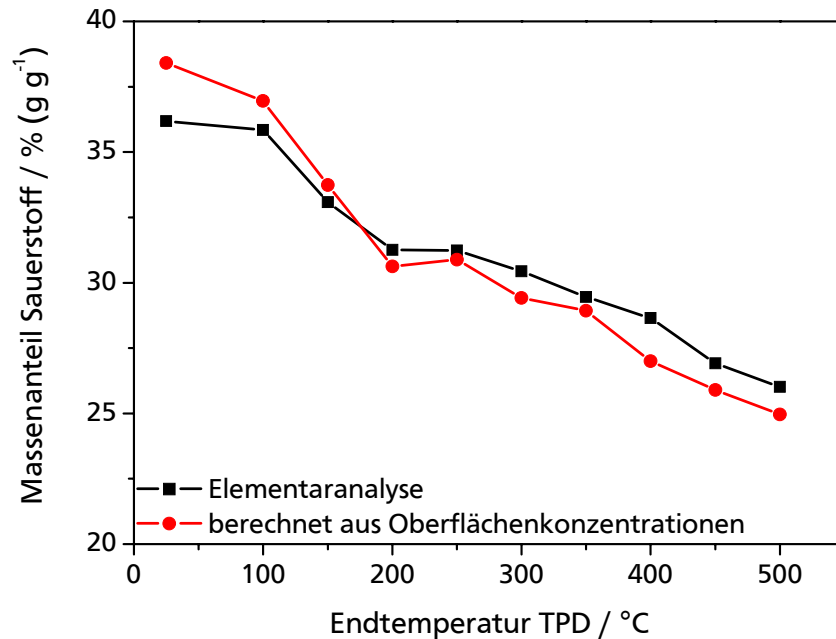


Abb. 5-10: Vergleich der Massenanteile von Sauerstoff aus den Elementaranalysen mit den über die berechneten Oberflächenkonzentrationen bestimmten Werte.

Die beiden Verläufe stimmen gut überein. Die berechneten Werte des Sauerstoff-Massenanteils zeigen eine Abweichung von den gemessenen Werten von maximal $\pm 6\%$. Werden die Veränderungen des Sauerstoffgehalts im Vergleich zur unbehandelten Aktivkohle betrachtet, ergeben sich Fehler von 4 – 15 %. Bei sehr kleinen Änderungen im Vergleich zum Ausgangsstoff beträgt der Fehler 20 – 24 %. Aus den guten Übereinstimmungen der mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren ermittelten Massenanteile an Sauerstoff (Abb. 5-10) und freigesetzten Mengen CO und CO₂ (Abb. 5-9) zeigt sich, dass die zuvor bestimmten Faktoren gut für die Berechnung von Oberflächenkonzentrationen aus Ex-situ-DRIFT-Spektren der oxidierten Aktivkohle PKD geeignet sind.

Der große Vorteil bei Kenntnis der Umrechnungsfaktoren ist, dass die Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen einzelner Gruppen mit nur einem Ex-situ-DRIFT-Spektrum ermöglicht wird.

5.2 Aktivkohle als Katalysator in der MTBE-Spaltung

Durch Funktionalisierung können anwendungstechnische Eigenschaften von Aktivkohle stark beeinflusst werden. Als ein Beispiel für die Veränderung der katalytischen Eigenschaften einer Aktivkohle wird im Folgenden die Spaltung von Methyl-tertiär-butylether (MTBE) vorgestellt. Unter bestimmten Bedingungen lässt sich MTBE in der Gasphase in Isobuten und Methanol spalten. Das so erhaltene Isobuten weist eine sehr hohe Reinheit auf und erfüllt die Spezifikationen für eine anschließende Polymerisation. Die Reaktionsgleichungen der Spaltungsreaktion von MTBE in Isobuten und Methanol sowie die möglichen Nebenreaktionen sind in Abb. 5-11 gezeigt.

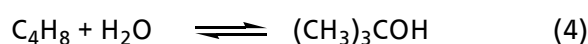
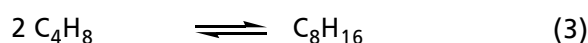
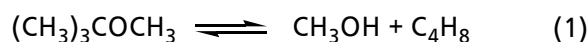


Abb. 5-11: Reaktionen bei der Spaltung von MTBE.

Außer der Hauptreaktion (1) können die folgenden Nebenreaktionen ablaufen: (2) Dehydratisierung von Methanol zu Dimethylether (DME), (3) Dimerisierung von Isobuten zu 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 sowie (4) Hydratisierung von Isobuten zu tertiär-Butylalkohol (TBA). Problematisch hierbei ist, dass nicht die direkten Spaltprodukte Methanol und Isobuten thermodynamisch bevorzugt sind, sondern die Folgeprodukte [Wid 1986]. Um aus der MTBE-Spaltung hochreines Isobuten für die Weiterverarbeitung zu erhalten, ist es daher erforderlich, die Selektivitäten bezüglich der Nebenreaktionen zu minimieren. Die MTBE-Spaltung in der Gasphase wird unter anderem an kristallinen und amorphen Alumosilikaten durchgeführt [Tro 1997, Ber 1984]. Diese weisen eine Vielzahl unterschiedlicher acider Zentren auf, was die Zuordnung der einzelnen Reaktionen zu bestimmten Zentren erschwert. Die Oberflächengruppen auf Aktivkohle hingegen sind besser definiert. Die Verwendung einer oxidierten Aktivkohle bietet einen neuen Ansatz um mehr über das komplexe Reaktionssystem zu lernen. Aus diesem Grund wurde eine mit Ozon funktionalisierte Aktivkohle als Katalysator in der MTBE-Spaltung eingesetzt. Die Reaktion wurde mit einer im Festbettreaktor oxidierten Kugelskohle (SAC60: 60 min mit 4000 ppm (L L⁻¹) O₃ bei 60 °C oxidiert) und mit der unbehandelten Kugelskohle (SAC) durchgeführt.

Die Versuche zur MTBE-Spaltung in der Gasphase mit Kugelskohle als Katalysator erfolgten in einer Hochdurchsatzanlage mit 12 Reaktoren (800 mm x 8 mm) bei 6 bar_ü und 225 °C. Zur Überprüfung der Reproduzierbarkeit wurden je 0,2 g Katalysator redundant eingesetzt. Alle Reaktoren wurden gleichmäßig mit zuvor verdampftem MTBE befahren, wobei die modifizierte Verweilzeit des MTBE variiert wurde ($\tau_{mod} = 0,02 - 0,2 \text{ h g}_{Kat} \text{ g}^{-1}$). Dies ermöglicht die Untersuchung der Katalysator-Performance über den gesamten MTBE-Umsatzbereich. Die Analyse der Gasphase erfolgte mit Hilfe eines Online-GC (HP6890) mit den in Reihe geschalteten Säulen HP-1 Methylsiloxan und LowOx, die die Auftrennung aller bekannten Nebenprodukte (Dimethylether, C₈-Isomere und tertiär-Butylalkohol) erlauben. Die Durchführung der katalytischen Experimente erfolgte in Zusammenarbeit mit der TU Dortmund und Evonik (Dissertation A. Nau). Die Experimente wurden von Frau Dipl.-Ing. Asli Nau im Rahmen ihrer Dissertationsarbeit bei Evonik durchgeführt.

Ergebnisse der MTBE-Spaltung

Die Ergebnisse aus der Hochdurchsatzanlage zeigen, dass durch den Einsatz von ozonisierter Kugelskohle Methyl-tertiär-butylether hochselektiv zu Isobuten und Methanol gespalten wird. In Abb. 5-12, Abb. 5-13 und Abb. 5-14 sind die Selektivitäten zu den Nebenprodukten Dimethylether (DME), den C₈-Isomeren und Tertiärbutylalkohol (TBA) in Abhängigkeit des MTBE-Umsatzes dargestellt.

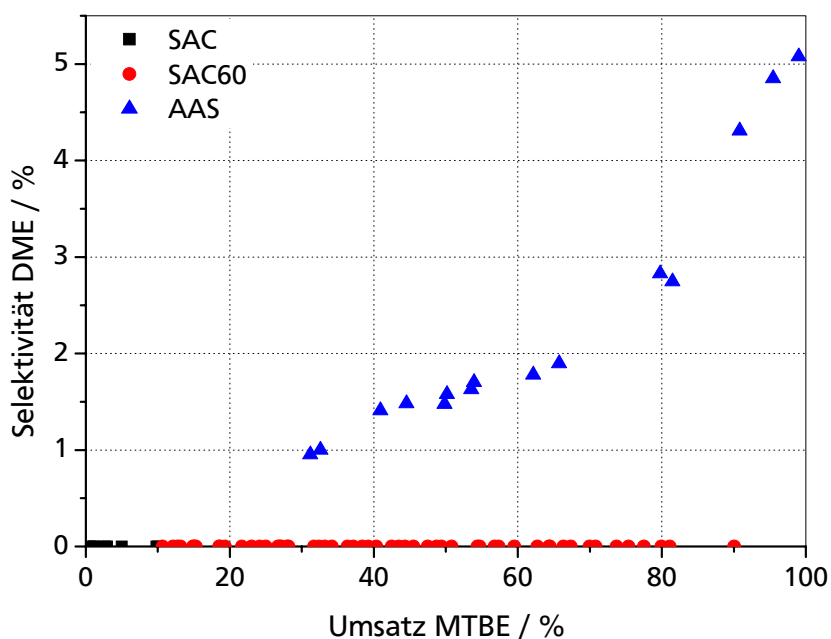


Abb. 5-12: Vergleich der Selektivität zu Dimethylether (DME) in Abhängigkeit des MTBE-Umsatzes bei Einsatz verschiedener Katalysatoren (SAC: unbehandelte Aktivkohle, SAC60: für 60 min bei 60 °C mit 4000 ppm (L L⁻¹) O₃ oxidierte Aktivkohle, AAS: amorphes Alumosilikat). Mit freundlicher Genehmigung von A. Nau.

Dimethylether wird durch die Folgereaktion von Methanol gebildet. Im Gegensatz zu einem herkömmlichen Katalysator (AAS = amorphes Alumosilikat) wird mit der oxidierten Kugelskohle SAC60 die Bildung von Dimethylether bei der MTBE-Spaltung unter die Nachweisgrenze gedrückt (Abb. 5-12). Selbst bei Umsätzen nahe dem chemischen Gleichgewicht ($U = 97\%$) ist kein DME zu detektieren. Mit der unbehandelten Kugelskohle SAC erfolgt kein nennenswerter MTBE-Umsatz.

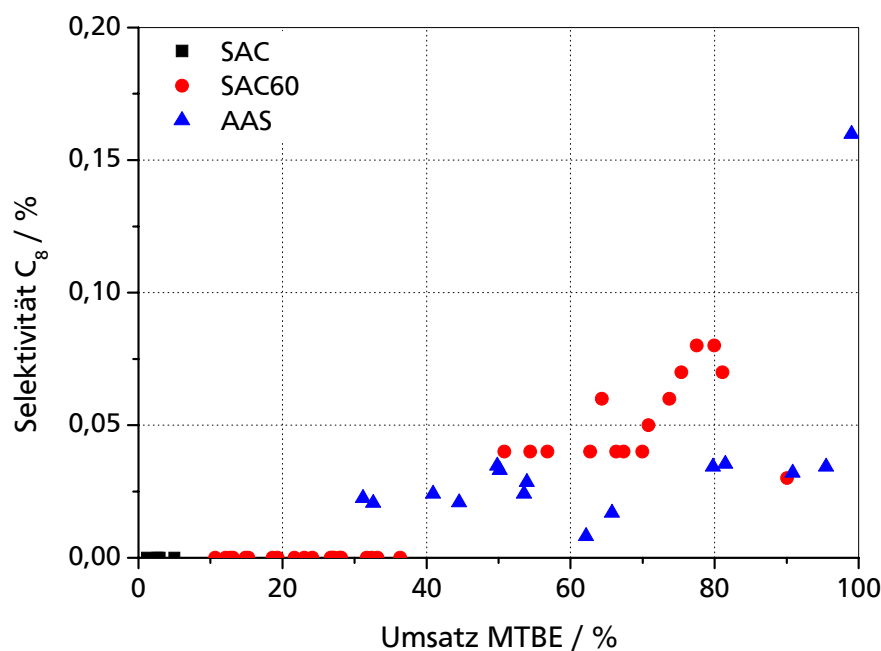


Abb. 5-13: Vergleich der Selektivitäten zu C₈-Isomeren in Abhängigkeit des MTBE-Umsatzes bei Einsatz verschiedener Katalysatoren (SAC: unbehandelte Aktivkohle, SAC60: für 60 min bei 60 °C mit 4000 ppm (L L⁻¹) O₃ oxidierte Aktivkohle, AAS: amorphes Alumosilikat). Mit freundlicher Genehmigung von A. Nau.

Anders als im Fall von Dimethylether wird die Bildung der C₈-Isomere durch Dimerisierung von Isobuten nicht merklich durch den Einsatz der oxidierten Kugelskohle beeinflusst. Die Werte liegen im Rahmen der bisher bekannten Bildungsraten bei Verwendung anderer acider Feststoffkatalysatoren.

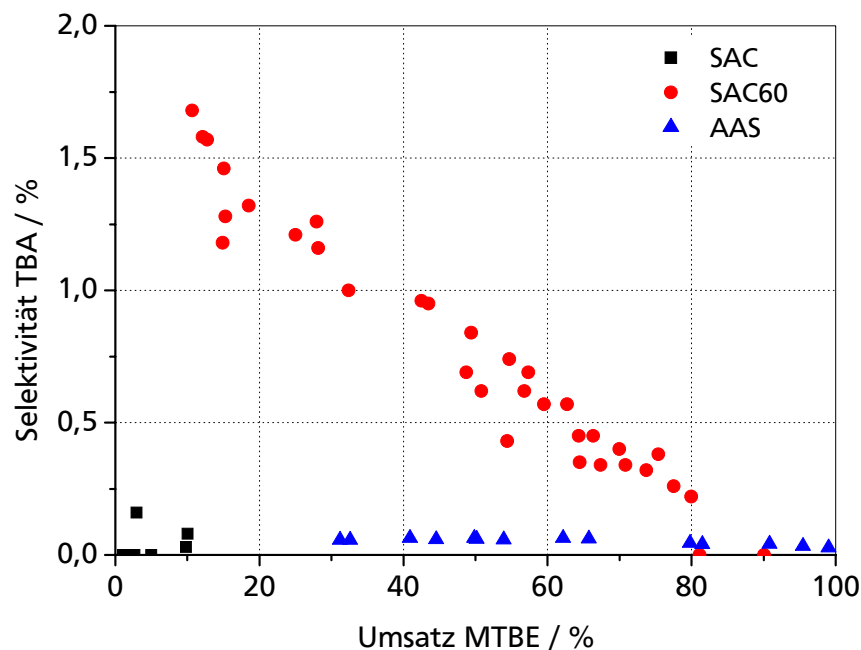


Abb. 5-14: Vergleich der Selektivitäten zu Tertiärbutylalkohol (TBA) in Abhängigkeit des MTBE-Umsatzes bei Einsatz verschiedener Katalysatoren (SAC: unbehandelte Aktivkohle, SAC60: für 60 min bei 60 °C mit 4000 ppm (L L^{-1}) O_3 oxidierte Aktivkohle, AAS: amorphes Alumosilikat). Mit freundlicher Genehmigung von A. Nau.

Bezüglich Tertiärbutylalkohol zeigt SAC60 ein im Vergleich mit dem amorphen Alumosilikat AAS komplett verschiedenes Selektivitätsverhalten (Abb. 5-14). Während AAS über den gesamten Umsatz eine konstante TBA-Selektivität aufweist, ändert sie sich bei SAC60 in Abhängigkeit vom MTBE-Umsatz. Die größte Selektivität bezüglich TBA zeigt SAC60 bei niedrigen MTBE-Umsätzen. Mit steigendem Umsatz nimmt die Selektivität linear ab. Bei etwa 80 % Umsatz wird mit beiden Katalysatoren (SAC60 und AAS) eine TBA-Selektivität von 0,1 – 0,2 % erreicht.

Die Untersuchung der Langzeitstabilität der SAC60 erfolgte bei 225 °C und 6 barü in einem Festbettreaktor (600 mm x 11 mm) bestehend aus einer Verdampferzone (330 mm), der Reaktionszone (40 mm) und dem Auslass (230 mm). Um eine isotherme Temperaturverteilung zu gewährleisten wurden 2,25 g SAC60 1:1 mit Quarzbruch gleicher Partikelgröße gemischt. Die modifizierte Verweilzeit wurde im Bereich $\tau_{\text{mod}} = 0,04 - 0,2 \text{ h g}_{\text{Kat}} \text{ g}^{-1}$ variiert. Abb. 5-15 zeigt das Umsatzverhalten der Kugelskohle mit der Reaktionszeit.

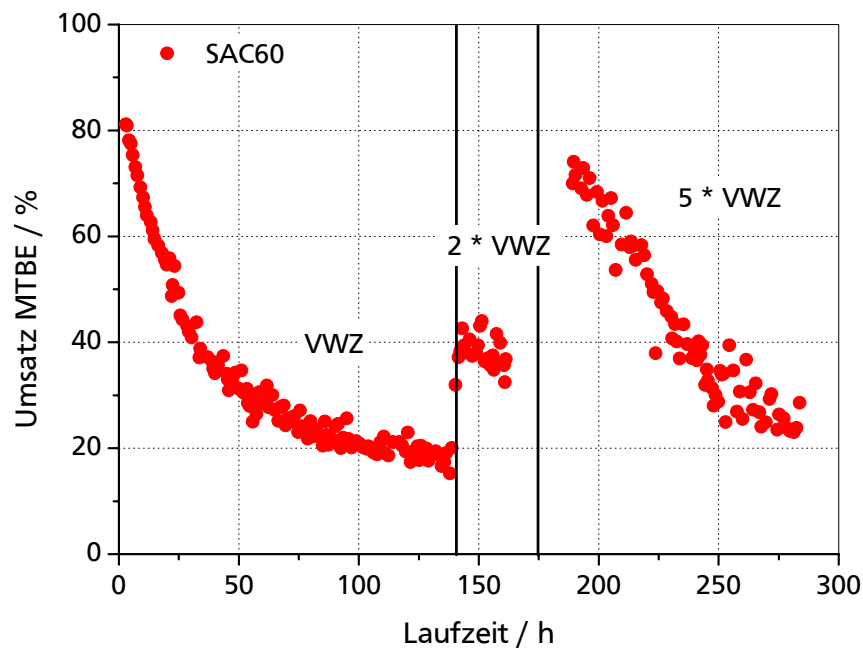


Abb. 5-15: MTBE-Umsatz in Abhängigkeit der Gesamtlaufzeit bei Einsatz von SAC60 mit Veränderung der modifizierten Verweilzeit von 0,04 über 0,08 auf 0,2 h $g_{kat} g^{-1}$. Mit freundlicher Genehmigung von A. Nau.

In den ersten 100 h fällt der Umsatz stetig ab und läuft dann asymptotisch auf 20 % zu. Es wird vermutet, dass der Katalysator einen stabilen Zustand erreicht hat. Die Verweilzeit wurde zweimal erhöht um einen Umsatz von 80 % zu erreichen. Trotzdem fällt der Umsatz auch nach 200 h stetig auf 20 % ab. Aufgrund dieser Desaktivierung ist die technische Anwendung des untersuchten Katalysators unwahrscheinlich. Bei der Bestimmung der aktiven Zentren können die Ergebnisse dennoch hilfreich sein und so ein verbessertes rationales Katalysatordesign ermöglichen. Von Interesse ist hierbei vor allem, welche aktiven Zentren auf der Kugelskohle vorhanden sind. Diese können als DME-bildende Zentren ausgeschlossen werden.

Analyse der Aktivkohle

In Abb. 5-16 sind rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der unbehandelten Kugelskohle SAC (links) und der oxidierten Kugelskohle SAC60 (rechts, 60 min mit 4000 ppm ($L L^{-1}$) O_3 bei 60 °C) gezeigt.

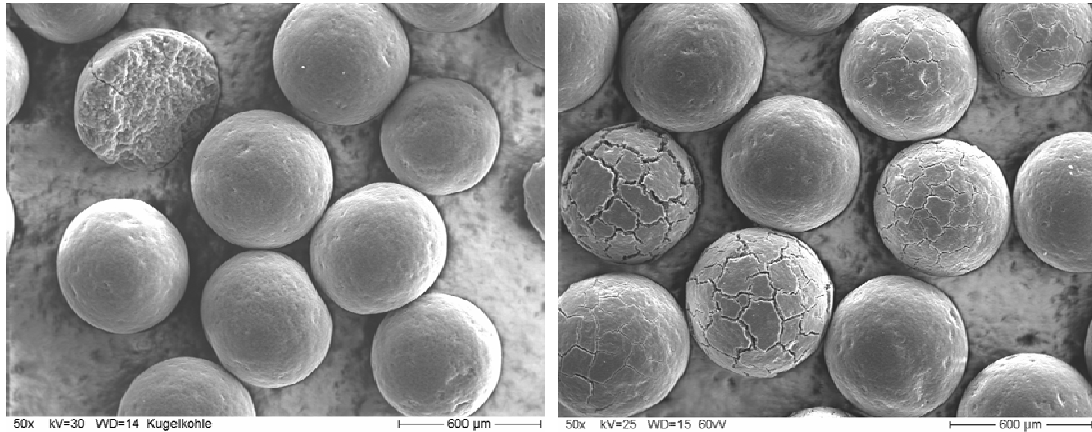


Abb. 5-16: REM-Aufnahmen. Links: Unbehandelte Kugelschale SAC. Rechts: Für 60 min bei 60 °C mit 4000 ppm (L L^{-1}) O_3 oxidierte Kugelschale SAC60.

Der Vergleich der beiden REM-Aufnahmen zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen der unbehandelten und der oxidierten Kugelschale. Während die unbehandelte Aktivkohle aus Kugeln mit weitgehend unbeschädigter Oberfläche besteht ist die Oberfläche der oxidierten Kugelschale mit Rissen überzogen.

Ex-situ-DRIFT-Spektren

Abb. 5-17 zeigt die Ex-situ-DRIFT-Spektren der unbehandelten Kugelschale SAC nach der Reaktion (SACnV) sowie der oxidierten Aktivkohle vor und nach der Reaktion (SAC60 und SAC60nV). Als Referenz wurde die unbehandelte Kugelschale eingesetzt. Aus diesem Grund fehlt das Spektrum der unbehandelten Kugelschale vor der Reaktion (es ergäbe sich eine Nulllinie).

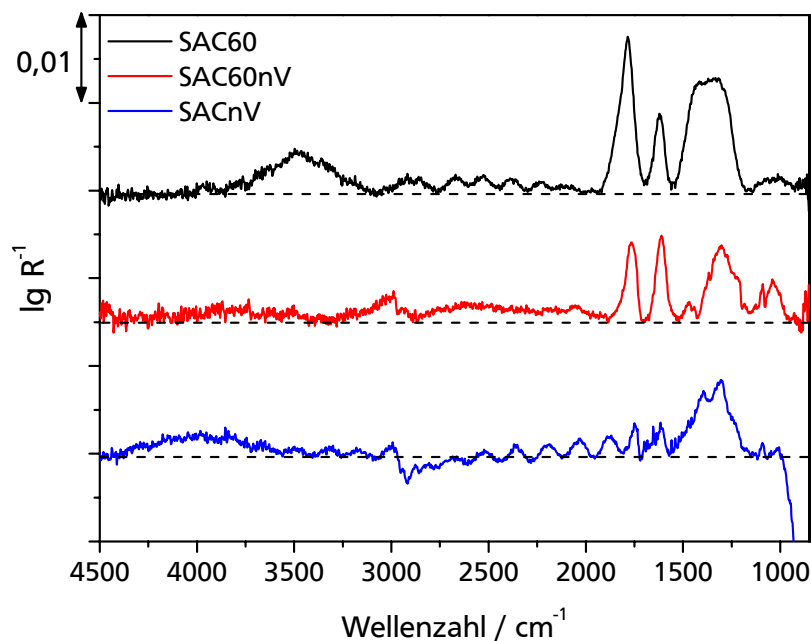


Abb. 5-17: Ex-situ-DRIFT-Spektren der Kugelmkohlenproben vor (SAC60) und nach (SACnV, SAC60nV) der Reaktion mit MTBE. Als Referenz diente die unbehandelte Kugelmkohle. Aus diesem Grund fehlt das Spektrum der unbehandelten Kugelmkohle vor der Reaktion.

Das Spektrum der oxidierten Kugelmkohle zeigt vor der Reaktion Banden bei 3500, 1787, 1610 und 1431 – 1313 cm^{-1} . Nach dem Einsatz von SAC60 als Katalysator (SAC60nV) haben die Peaks bei 1787 und 1431 cm^{-1} jedoch deutlich an Intensität verloren und die Bandenzentren verschieben sich leicht zu tieferen Wellenzahlen (1787 nach 1765 cm^{-1} , 1431 nach 1313 cm^{-1}). Die Bande bei 1610 cm^{-1} wird als Maß für hochkonjugierte Carbonylgruppen angesehen (vgl. Kapitel 5.1) und zeigt keine Intensitätsabnahme im Spektrum von SAC60nV. Die Absorptionsbande bei 3500 cm^{-1} , verknüpft mit Hydroxylgruppen, ist im Spektrum nach der Reaktion ganz verschwunden. Die Änderungen sind auf die Reaktionstemperatur von 225 °C bei der MTBE-Spaltung zurückzuführen. Eine Simulation des abnehmenden Peaks um 1780 cm^{-1} in den beiden Ex-situ-DRIFT-Spektren der oxidierten Probe gelang mit vier Gauß-Funktionen bei 1723, 1764, 1792 und 1835 cm^{-1} (Tab. 5-7). Diese Wellenzahlen liegen im Bereich von C=O Streckschwingungen von Carbonsäuren, Anhydriden und Lactonen. Anhydride ergeben je eine Bande bei 1750 – 1790 cm^{-1} und 1830 – 1880 cm^{-1} . Lactone und Carbonsäuren hingegen zeigen nur einen Peak um 1740 cm^{-1} bzw. 1760 cm^{-1} [Fan 1993, Zhu 1994]. Die Simulation ergab, dass der Peak bei 1764 cm^{-1} (Carbonsäuren) und die Banden bei 1792 und 1835 cm^{-1} (Anhydride) nach dem Einsatz der Kugelmkohle als Katalysator abnehmen, wohingegen die Intensität der Bande bei 1723 cm^{-1} (Lactone) konstant bleibt.

Tab. 5-7: Parameter der Gauß-Funktionen für die Simulation der Bande um 1780 cm⁻¹ in den Ex-situ-DRIFT-Spektren der oxidierten Kugelmohle SAC60 und SAC60nV.

SAC60			SAC60nV		
Peak / cm ⁻¹	HWB / cm ⁻¹	Integral / cm ⁻¹	Peak / cm ⁻¹	HWB / cm ⁻¹	Integral / cm ⁻¹
1723	92	0,15	1743	70	0,15
1764	42	0,44	1756	35	0,23
1792	39	0,54	1782	38	0,22
1835	58	0,54	1830	58	0,12

Typische Zersetzungstemperaturen der verschiedenen Gruppen sind: Carbonsäuren $T > 150\text{ °C}$, Anhydride 300 °C und Lactone 350 °C [Zie 1996]. Aufgrund der Reaktionstemperatur bei der MTBE-Spaltung von 225 °C wird nur die Zersetzung von Carbonsäuren erwartet. Die Abnahme der Anhydridgruppen könnte durch eine Veresterung mit dem bei der Reaktion entstehendem Methanol erklärt werden. Wenn die hierbei gebildete Carbonsäuregruppe unter Reaktionsbedingungen thermisch instabil ist zerfällt diese und kann so nicht mehr in das ursprüngliche Anhydrid überführt werden. Eine weitere Möglichkeit, wieso Anhydridgruppen abgebaut werden, wäre die Hydrolyse der Gruppen während der Reaktion aufgrund des im MTBE-Feed enthaltenen Wassers (Wassergehalt $40 - 100\text{ ppm (g g}^{-1}\text{)}$). Auch in diesem Fall könnten sich die entstandenen Carbonsäuregruppen zersetzen und somit das Anhydrid nicht zurückgebildet werden. Aufgrund der beobachteten Desaktivierung der Kugelmohle ist es wahrscheinlich, dass die Spaltung von MTBE an der untersuchten Kugelmohle an Carbonsäure- und Anhydridgruppen stattfindet. Aus apparativen Gründen konnte die Reaktion nicht bei deutlich tieferen Temperaturen durchgeführt werden. Deshalb konnten die katalytischen Eigenschaften der oxidierten Aktivkohle bei Temperaturen, bei denen die Carbonsäuren noch keine so starke Zersetzung zeigen, nicht untersucht werden. Aus den Beobachtungen kann zudem gefolgert werden, dass weder an den Carbonsäure-, Anhydrid-, Lacton- noch Carbonylgruppen der verwendeten Aktivkohle DME gebildet wird.

Die katalytisch inaktive Kugelmohle SAC zeigt in ihrem Ex-situ-DRIFT-Spektrum nach der Reaktion ein unerwartetes Bandenwachstum bei $1300 - 1400\text{ cm}^{-1}$. In diesem Bereich liegen die charakteristischen IR-Absorptionen von C – C, C – H und C – O [Hes 1995]. Die Elementaranalyse der Proben zeigt eine Verdopplung des Sauerstoffgehalts von rund 2,3 auf $4,7\text{ % (g g}^{-1}\text{)}$ (Tab. 5-8).

Tab. 5-8: NCH-Elementaranalysen der unbehandelten und oxidierten Kugelkohle vor (SAC, SAC60) und nach (SACnV, SAC60nV) der Reaktion mit MTBE. Sauerstoff wird als Rest zu 100 % berechnet.

Probe	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)			
	N	C	H	O
SAC	0,012	96,85	0,790	2,348
SACnV	0,047	92,68	2,565	4,708
SAC60	0,067	86,97	1,434	11,529
SAC60nV	0,013	90,84	2,555	6,592

Möglicherweise wurde MTBE an der unbehandelten Aktivkohle adsorbiert, ohne in Methanol und Isobuten gespalten zu werden, oder die Kugelkohle wurde während des Versuchs leicht oxidiert. Das mögliche Oxidationsmittel ist jedoch unklar. Die Ergebnisse der Probe SAC60 geben keine Hinweise auf eine Oxidation während der MTBE-Spaltung. Hier nimmt der Sauerstoffgehalt erwartungsgemäß nach der Reaktion aufgrund der Temperatur ab.

Temperaturprogrammierte Desorption

Zur weiteren Untersuchung der Proben nach dem Einsatz als Katalysator bei der MTBE-Spaltung wurde eine thermische Analyse bis 500 °C durchgeführt. In Abb. 5-18 sind in einer 3D-Darstellung die IR-Gasphasenspektren im zeitlichen Verlauf der thermischen Analyse der Probe SAC60nV (SAC60 nach der Verwendung als Katalysator) gezeigt.

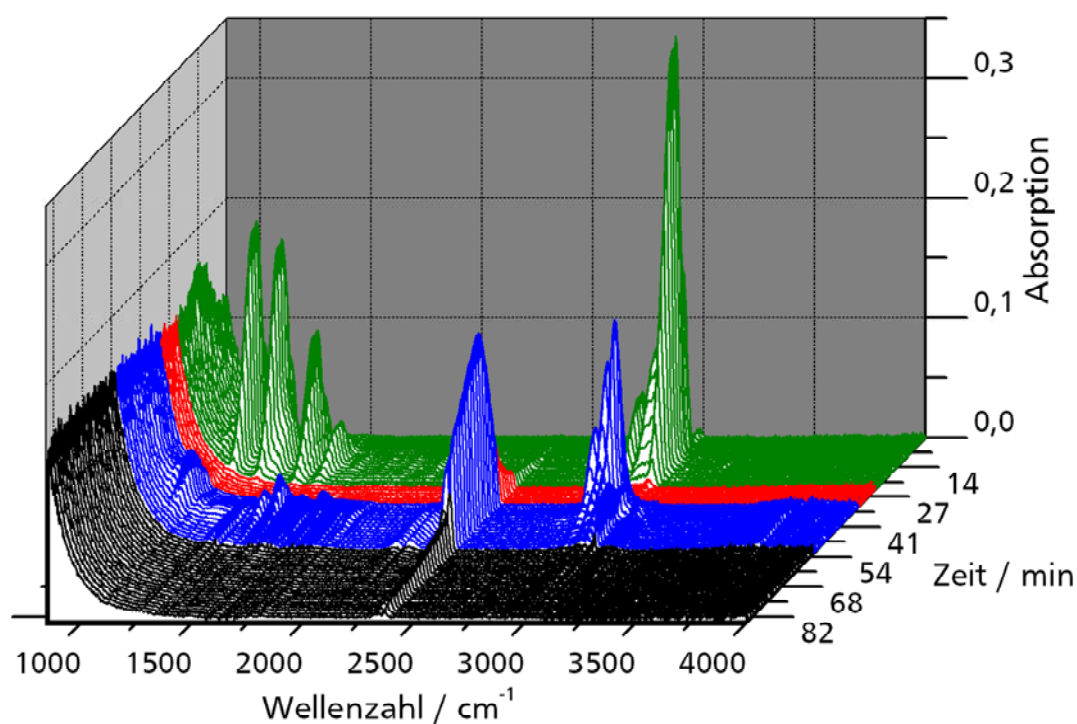


Abb. 5-18: IR-Gasphasenspektren im zeitlichen Verlauf der temperaturprogrammierten Desorption der Probe SAC60nV. Grün: 25 – 240 °C, Rot: 240 – 340 °C, Blau: 340 – 500 °C, Schwarz: Haltephase bei 500 °C.

Der zeitliche Verlauf der Spektren wurde in vier farblich gekennzeichnete Abschnitte unterteilt. Der Temperaturbereich von 25 – 240 °C ist grün gekennzeichnet. Im nachfolgenden roten Abschnitt bis 340 °C beginnt die Desorption von CO (2140 cm^{-1}) und CO₂ (2340 cm^{-1}). Ab 340 °C (blau) werden neben CO und CO₂ weitere Gase freigesetzt, die im IR-Spektrum Banden bei 2970 – 2880 cm^{-1} und 1465 sowie 1385 cm^{-1} zeigen (Zuordnung s.u.). Der schwarze Bereich kennzeichnet die Spektren während der 30minütigen Haltephase bei 500 °C. Es ist zu erkennen, dass die Desorption nachlässt und schließlich gegen Null geht.

Zuordnung der Desorptionsgase

In Abb. 5-19 ist links ein IR-Gasphasenspektrum aus dem grünen Bereich in Abb. 5-18 gezeigt und zum Vergleich dazu rechts das IR-Gasphasenspektrum von Methyl-tertiär-butylether. Im linken Spektrum sind mehrere Banden zu erkennen. Eine breite Bande mit einer Schulter bei 3000 – 2900 cm^{-1} , ein Peak bei 2835 cm^{-1} und vier Banden bei 1470, 1360, 1210 und 1100 cm^{-1} .

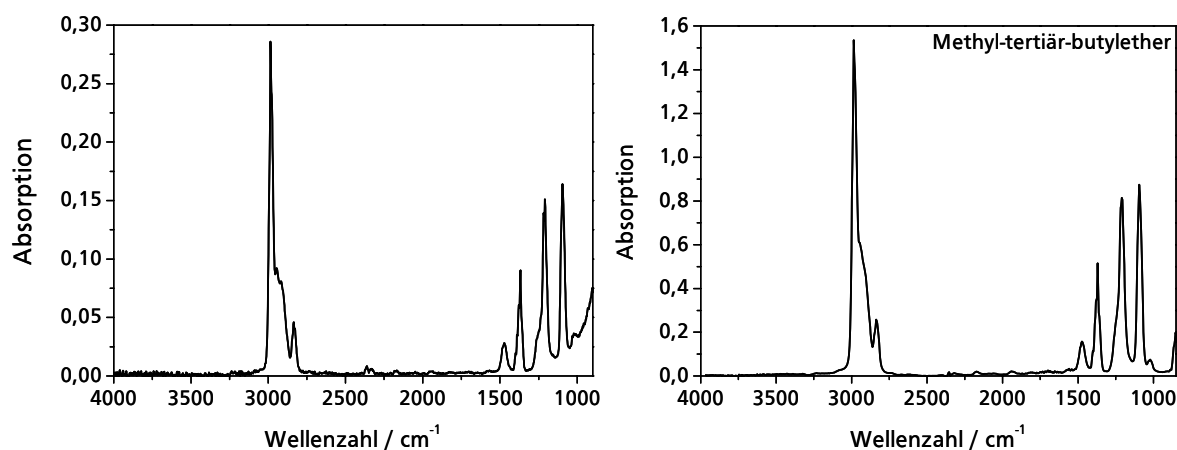


Abb. 5-19: Links: IR-Gasphasenspektrum während der temperaturprogrammierten Desorption der Probe SAC60 nach der Reaktion. Rechts: IR-Gasphasenspektrum von Methyl-tertiär-butylether [Nist].

Die Gegenüberstellung zeigt, dass es sich bei dem im Temperaturbereich von 25 – 240 °C desorbierten Stoff um MTBE handelt. Während der Reaktion wurde das MTBE wahrscheinlich an der Kugelmohle adsorbiert und durch die temperaturprogrammierte Desorption wieder freigesetzt.

Bei der temperaturprogrammierten Desorption der Proben nach der Reaktion werden neben CO, CO₂, H₂O und MTBE weitere Stoffe freigesetzt. Ein IR-Spektrum aus dem blauen Bereich in Abb. 5-18 ist in Abb. 5-20 oben gezeigt. Die rot umrandeten IR-Banden gehören zu den freigesetzten, unbekannten Gasen. Typische Bandenlagen bei organischen Substanzen im Bereich 4000 – 850 cm⁻¹ sind die CH-Streckschwingung bei 2940 – 2855 cm⁻¹, die Deformationsschwingungen bei 1470 und 1380 cm⁻¹ und Banden bei 1250 – 910 cm⁻¹ aufgrund von Kettenverzweigungen [Gün 1996]. Der Vergleich der rot markierten Gebiete mit den Literaturdaten liefert die in Tab. 5-9 angegebenen Zuordnungen.

Tab. 5-9: Zuordnung von Bandenlage und Schwingungsform. o.o.p. = out of plane.

Bandenlage / cm ⁻¹	Schwingungsform
3080	ν (=C-H)
2970 – 2880	$\nu_{as, s}$ (CH ₃ , CH ₂)
1465	$\delta_{s, as}$ (CH ₃ , CH ₂)
1385	δ_s (CH ₃)
920	δ_s (=CH ₂) o.o.p.

Bei der MTBE-Spaltung sind durch Dimerisierung von Isobuten 2,4,4-Trimethylpenten-1 und 2,4,4-Trimethylpenten-2 als C₈-Nebenprodukte bekannt. Die Gasphasen-IR-Spektren der beiden C₈H₁₆-Isomere sind in Abb. 5-20 unten dargestellt.

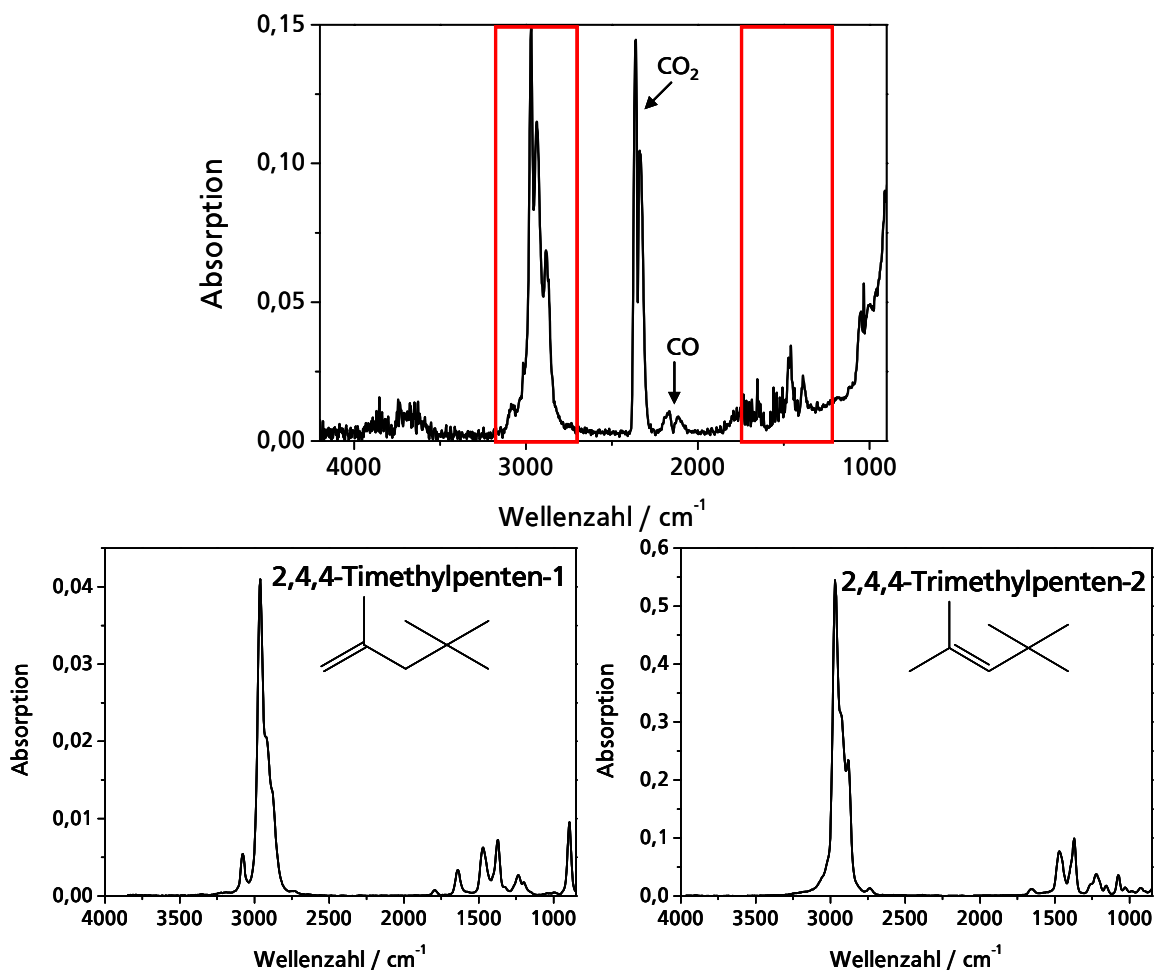


Abb. 5-20: Oben: IR-Gasphasenspektrum während der temperaturprogrammierten Desorption der Probe SAC60nV (aus blauem Bereich Abb. 5-18). Unten: IR-Gasphasenspektren der möglichen C₈-Nebenprodukte der MTBE-Spaltung [Nist].

Die IR-Spektren der Isomeren zeigen beide eine intensive, breite Bande bei 3035 – 2820 cm⁻¹ (2975 cm⁻¹, mit einer Schulter bei 2900 cm⁻¹). Außerdem sind noch zwei weniger intensive Peaks bei 1390 und 1460 cm⁻¹ und eine schwache Bande bei 1250 cm⁻¹ in den Spektren zu erkennen. Im IR-Spektrum der TPD sind sowohl der intensive Peak, bestehend aus 3 Banden bei 2965, 3935 und 2880 cm⁻¹, als auch die schwächeren Banden bei 1390 und 1460 cm⁻¹ zu identifizieren. Der weitere Vergleich der Spektren der Isomeren zeigt, dass 2,4,4-Trimethylpenten-1 im Gegensatz zu 2,4,4-Trimethylpenten-2 eine Bande bei 3090 cm⁻¹ aufweist (=C-H Streckschwingung), die auch im Spektrum der TPD ansatzweise zu erkennen ist.

In Abb. 5-21 sind die charakteristischen IR-Absorptionen des Nebenprodukts Dimethylether (DME) dargestellt.

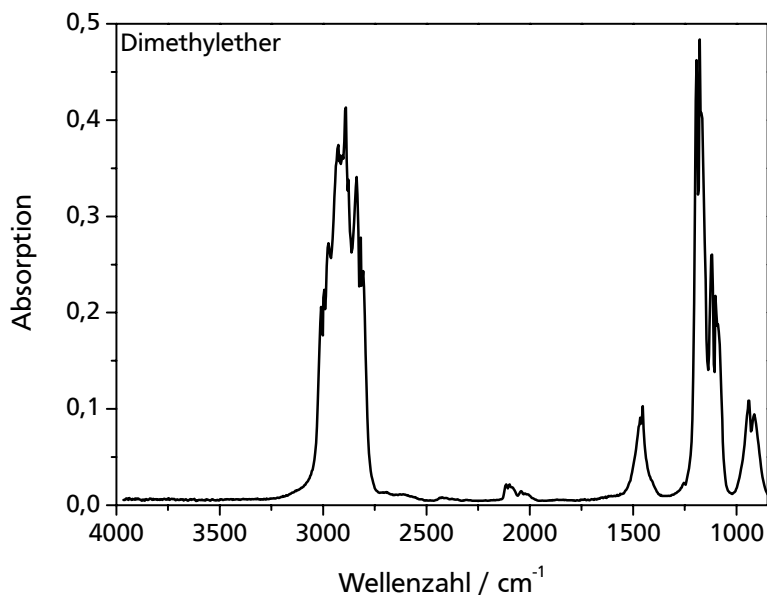


Abb. 5-21: IR-Gasphasen-Spektrum von Dimethylether [Nist].

Der Vergleich mit den IR-Gasphasenspektren in Abb. 5-18 zeigt, dass auch bei der temperaturprogrammierten Desorption kein Dimethylether in der Gasphase beobachtet wird. Damit ist es unwahrscheinlich, dass eventuell doch bei der Reaktion gebildetes DME an der Kugelmohle adsorbiert wurde und so nicht im GC erfasst werden konnte.

Die quantitativen Verläufe der Desorptionen von CO₂ und CO mit der Temperatur sind in Abb. 5-23 und Abb. 5-22 dargestellt. Außer den TPD-Experimenten mit der unbehandelten und der oxidierten Kugelmohle jeweils vor und nach der Reaktion mit MTBE wird auch eine Messung zur Kontrolle der Reproduzierbarkeit gezeigt (für 60 min oxidierte Kugelmohle, grüne Linie). Die gute Übereinstimmung der Messungen (rot und grün) ist deutlich zu erkennen.

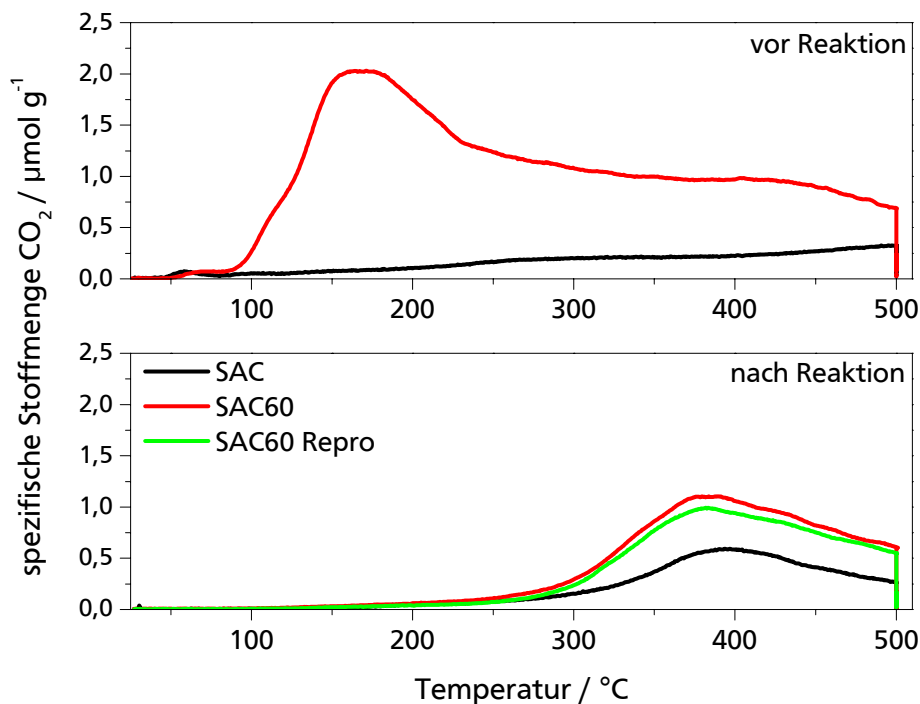


Abb. 5-22: Während der TPD freigesetzte spezifische Stoffmenge an CO₂ in Abhängigkeit von der Temperatur. Oben: Proben vor der Reaktion mit MTBE. Unten: Proben nach der Reaktion mit MTBE.

Die Probe SAC60 zeigt ein Maximum der CO₂-Freisetzung bei 150 °C, das der Zersetzung von Carbonsäuregruppen zugeordnet werden kann. Die weitere Desorption ist auf die Zersetzung von stabileren Carbonsäuren, Anhydriden und Lactonen zurückzuführen und nimmt ab 250 °C nur langsam ab. Bei der unbehandelten Probe tritt kein Maximum auf und eine merkliche Freisetzung von CO₂ beginnt ab etwa 200 °C. Nach der Verwendung als Katalysator tritt CO₂ erst ab Temperaturen oberhalb 300 °C auf (Maximum bei 400 °C). Die Differenz zwischen den desorbierten Mengen an CO₂ bei 250 – 350 °C vor und nach der Reaktion könnte durch die zuvor schon erwähnte Veresterung oder Hydrolyse von Anhydridgruppen während der MTBE-Spaltung erklärt werden. Diese Anhydridgruppen leisten so nach der Reaktion keinen Beitrag mehr zur CO₂-Desorption.

Abb. 5-23 zeigt die Verläufe der CO-Freisetzung während den TPD-Experimenten.

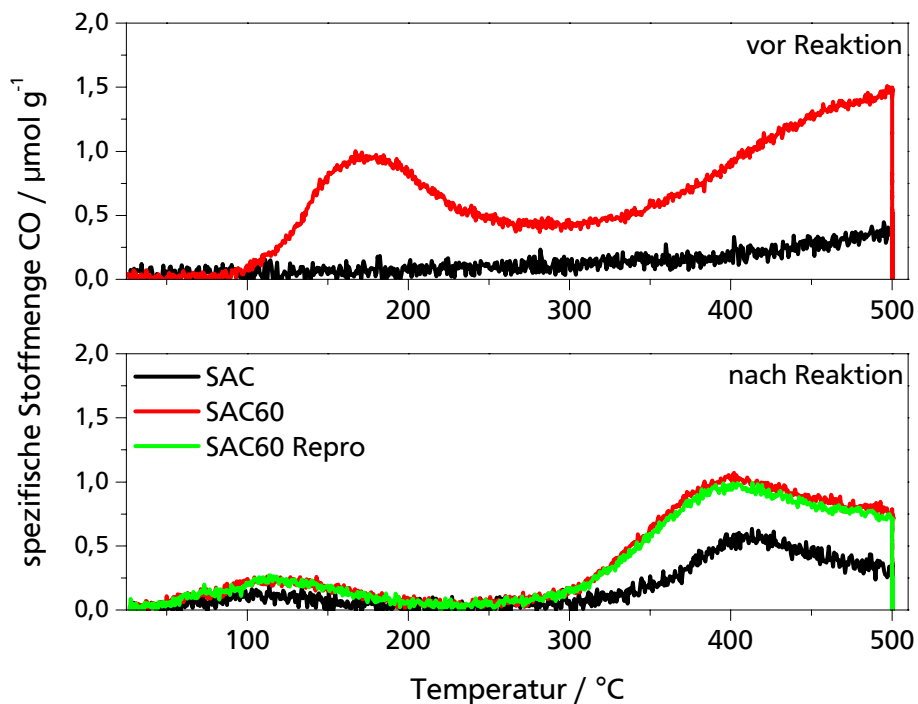


Abb. 5-23: Während der TPD freigesetzte spezifische Stoffmenge an CO in Abhängigkeit von der Temperatur. Oben: Proben vor der Reaktion mit MTBE. Unten: Proben nach der Reaktion mit MTBE.

Die oxidierte Probe zeigt im CO-Profil vor dem Einsatz als Katalysator ein Maximum bei 170 $^{\circ}\text{C}$ und einen Anstieg ab etwa 350 $^{\circ}\text{C}$. Die unbehandelte Kugelmohle zeigt ebenfalls ab 350 $^{\circ}\text{C}$ eine Freisetzung von CO, allerdings in sehr viel geringeren Mengen als die oxidierte Probe. Nach der Reaktion fehlt die Desorption bei 150 $^{\circ}\text{C}$ aufgrund der Reaktionstemperatur von 230 $^{\circ}\text{C}$. Ab 300 $^{\circ}\text{C}$ wird wieder CO freigesetzt. Wie auch bei CO_2 können die Unterschiede in der Menge des freigesetzten CO bei 250 – 350 $^{\circ}\text{C}$ mit dem Verlust von Anhydridgruppen während der Reaktion erklärt werden. Auffällig ist, dass die unbehandelte Kugelmohle nach der Reaktion sowohl mehr CO als auch CO_2 desorbiert als vorher (Maximum 400 $^{\circ}\text{C}$). Die freigesetzten Stoffmengen der beiden Gase sind gleich groß. Das einzige Oberflächenoxid, das unter Freisetzung gleicher Mengen CO und CO_2 in diesem Temperaturbereich zerfällt ist die Anhydridgruppe. Wie und warum unter den gegebenen Reaktionsbedingungen Anhydridgruppen auf der unbehandelten Kugelmohle gebildet werden ist jedoch unklar.

In Abb. 5-24 sind die TPD-Profile für Wasser dargestellt. Da die Gasmesszelle für Wasser nicht kalibriert ist, wurden anstelle der auf die Probenmasse bezogenen Stoffmengen die Integrale der IR-Banden aufgetragen.

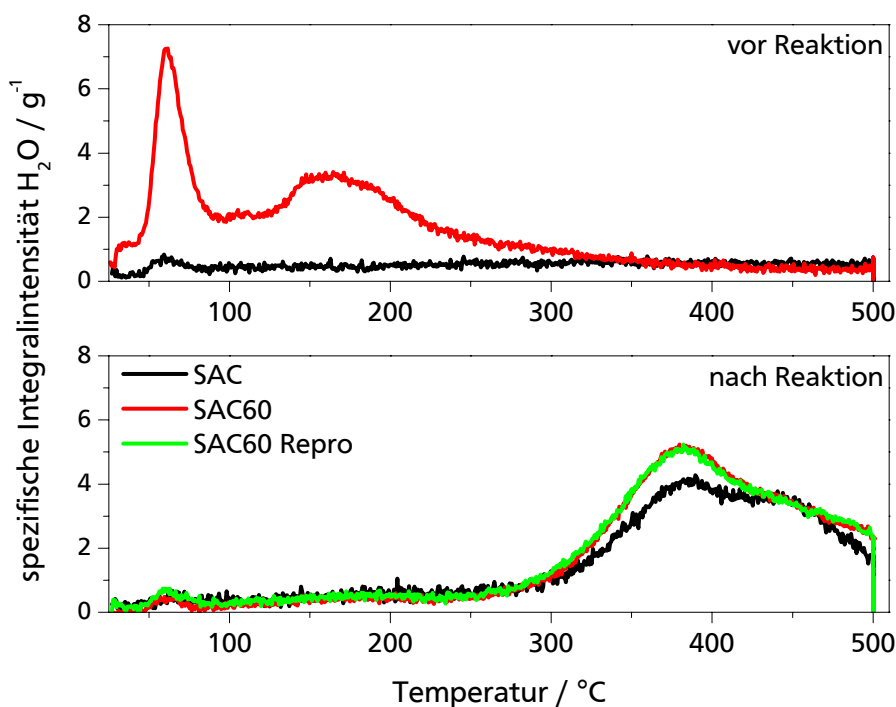


Abb. 5-24: Auf die Probenmasse bezogene Integralintensität der H₂O-IR-Bande in Abhängigkeit der Temperatur bei der temperaturprogrammierten Desorption. Oben: Proben vor der Reaktion mit MTBE. Unten: Proben nach der Reaktion mit MTBE.

Vor der Reaktion zeigen die Wasser-TPD-Profile der oxidierten Probe ein Maximum bei 75 °C. Ein zweites, sehr breites Maximum, ist zwischen 125 und 250 °C zu erkennen. Ab 300 °C wird kein Wasser mehr freigesetzt. Die unoxidierte Kugelskohle setzt vor der Reaktion kein Wasser frei. Nach der Reaktion mit MTBE zeigen die TPD-Profile der Proben nur noch einen sehr schwachen Peak bei Temperaturen unter 100 °C. Sowohl bei der oxidierten als auch bei der unbehandelten Kugelskohle tritt Wasser erst ab etwa 300 °C aus. Da bei der Probe vor der Reaktion in diesem Temperaturbereich kein Wasser beobachtet wurde, muss das Wasser aufgrund der Reaktion in die Probe gelangt sein. Wasser entsteht bei der MTBE-Spaltung durch die Reaktion von Methanol zu Dimethylether. Da jedoch bei der Reaktion Dimethylether nicht beobachtet wurde, scheidet dies als Erklärung für das freigesetzte Wasser aus. Wahrscheinlich wird das detektierte Wasser im MTBE-Feed eingetragen (Wassergehalt 40 – 100 ppm (g g⁻¹), setzt sich in den Poren fest und wird erst bei höheren Temperaturen wieder desorbiert.

Die Ergebnisse der MTBE-Spaltung zeigen, dass eine oberflächengruppenmodifizierte Aktivkohle im Hinblick auf die Unterdrückung der Nebenproduktbildung sehr gut als Katalysator geeignet ist. Aus der beobachteten Desaktivierung und den Veränderungen in den Ex-situ-DRIFT-Spektren der Proben kann geschlossen werden, dass Carbonsäure- und Anhydridgruppen für die Spaltung von MTBE mit Aktivkohle als Katalysator nötig sind. Ferner wird weder von diesen Gruppen noch von den ebenfalls auf der Kugelkohle vorhandenen Lacton- und Carbonylgruppen Dimethylether gebildet. Die starke Desaktivierung bei den vorliegenden Reaktionsbedingungen schließt den Einsatz der untersuchten Proben als Katalysator aus. Dennoch kann die weitere Untersuchung, warum mit der Kugelkohle kein Dimethylether entsteht, hilfreich für die Optimierung eines üblicherweise eingesetzten, langzeitstabilen Katalysators sein.

5.3 Hydrothermale Carbonisierung von Cellulose

In Kapitel 5.1 wurde eine Methode zur qualitativen und quantitativen Analyse von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen mit Hilfe von DRIFTS und TPD-Messungen vorgestellt. Die Frage, ob es möglich ist die hydrothermale Carbonisierung von Nachwachsenden Rohstoffen zu Biokohle anhand verschiedener Oberflächengruppen zu verfolgen, sollte untersucht werden. Die Ergebnisse der Versuche werden in diesem Teilkapitel vorgestellt.

Watte wurde in einem Autoklav mit Wasser bei 200 °C und 30 bar für 5 – 24 h gerührt. Auf dem Foto in Abb. 5-25, das die erhaltenen Proben zeigt, kann eine deutliche Farbänderung von weiß nach dunkelbraun mit zunehmender Reaktionsdauer beobachtet werden.



Abb. 5-25: Links: Watte. Rechts: Bei der HTC von Watte erhaltene Proben. Von links nach rechts 5, 8, 12, 17 und 24 h bei 200 °C und 30 bar.

In Abb. 5-26 sind die Ex-situ-DRIFT-Spektren der resultierenden Proben sowie von unbehandelter Watte gezeigt. Als Referenz wurde KBr verwendet.

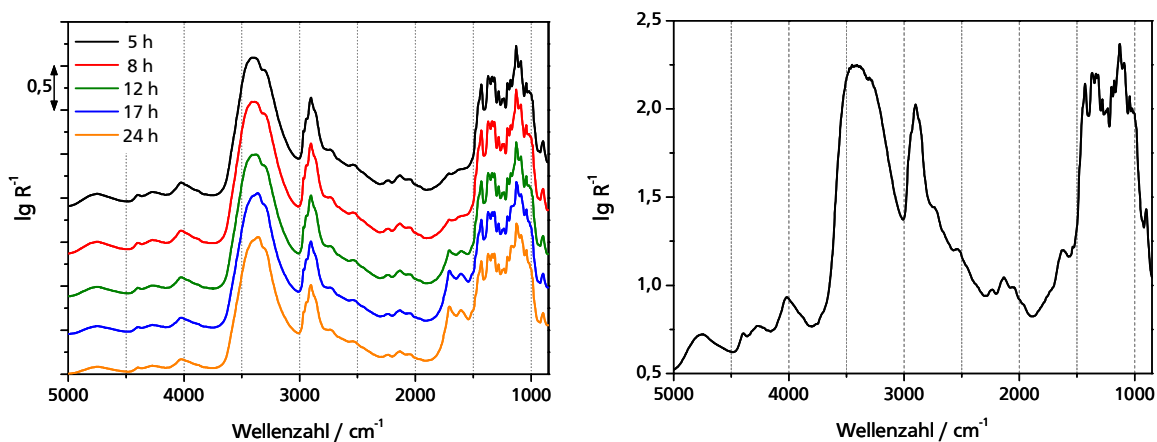


Abb. 5-26: Ex-situ-DRIFT-Spektren der im Autoklav bei 200 °C und 30 bar carbonisierten Watte in Abhängigkeit von der Reaktionszeit (links) und von unbehandelter Watte (rechts). Als Referenz diente KBr.

Sowohl in den Ex-situ-DRIFT-Spektren der Proben als auch im Spektrum der Watte sind verschiedene Peaks zu erkennen. Zum einem liegen bei höheren Wellenzahlen eine breite Bande bei 3430 cm^{-1} sowie eine Bande bei 2900 cm^{-1} mit einer Schulter bei 2730 cm^{-1} . Zum anderen sind zwei Banden bei 1708 und 1610 cm^{-1} und eine Vielzahl von überlagerten Peaks im Bereich von $1500 - 1000\text{ cm}^{-1}$ zu beobachten. In Tab. 5-10 sind die charakteristischen IR-Bandenlagen verschiedener Struktureinheiten aufgelistet.

Tab. 5-10: Charakteristische IR-Absorptionen verschiedener Struktureinheiten [Hes 1995].

Bandenlage / cm^{-1}	Struktureinheiten
3430	O-H, Kristallwasser
2900	CH_3 , CH_2 , O-H
2730	CHO, O-H
1708	C=O
1610	COO^- , $\text{C}=\text{C}_{\text{pol}}$
1500 – 850	C-C, C=C, C-H, C-O, O-H

Die carbonisierten Proben zeigen Veränderungen in den Ex-situ-DRIFT-Spektren bei 1710 und 1610 cm^{-1} . Um diese Veränderungen besser zu verdeutlichen wurden Differenzspektren gebildet. Abb. 5-27 zeigt die aus den Ex-situ-DRIFT-Spektren in Abb. 5-26 erhaltenen Differenzspektren zwischen den carbonisierten Proben und unbehandelter Watte.

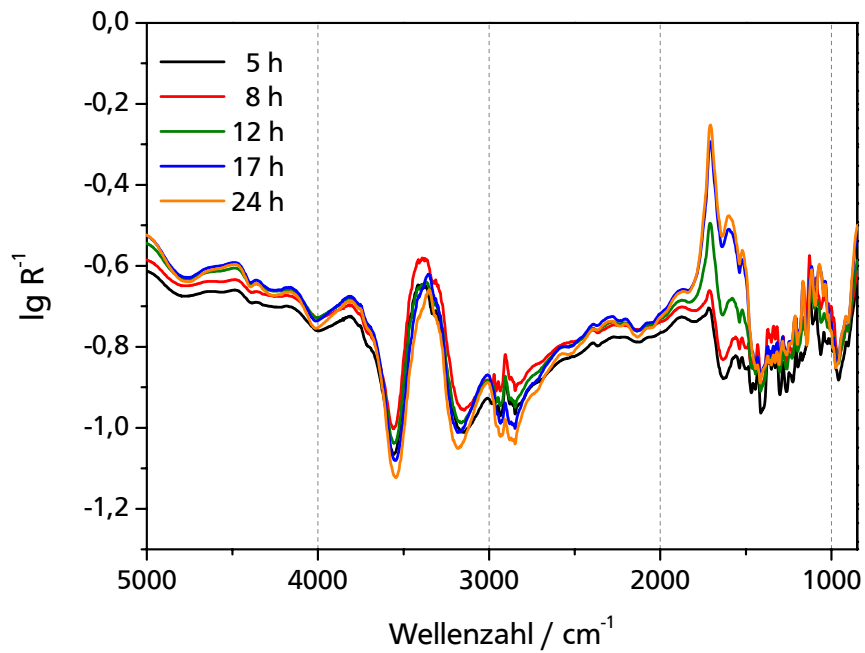


Abb. 5-27: Differenzspektren zwischen den carbonisierten Proben und der unbehandelten Watte.

Im Bereich von $2000 - 1500 \text{ cm}^{-1}$ ist mit zunehmender Reaktionszeit ein Anwachsen verschiedener Banden zu beobachten. Zur besseren Erkennbarkeit der Unterschiede ist in Abb. 5-28 der Bereich von $2500 - 850 \text{ cm}^{-1}$ noch einmal vergrößert dargestellt.

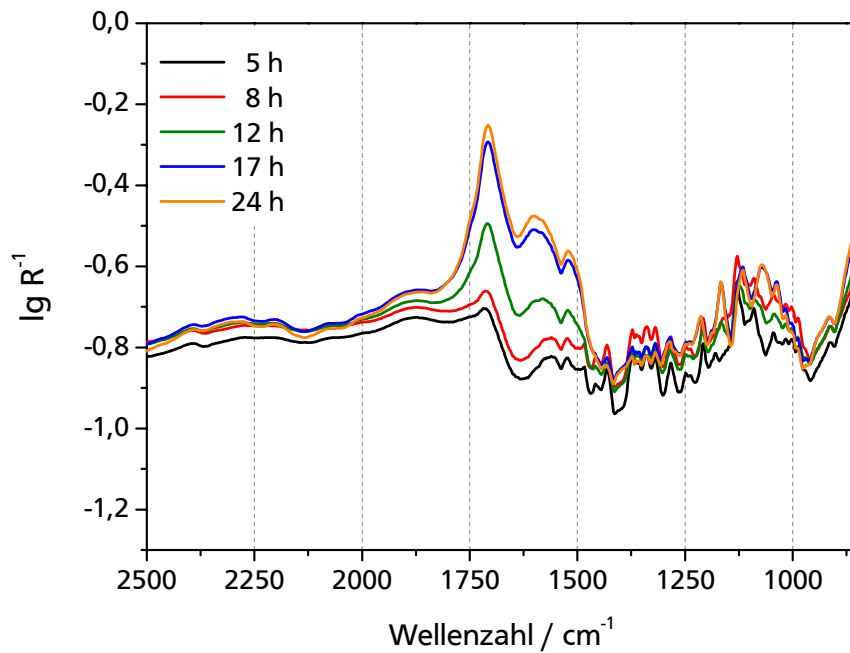


Abb. 5-28: Vergrößerung des Bereichs von $2500 \text{ bis } 850 \text{ cm}^{-1}$ aus Abb. 5-27.

Es entstehen Banden bei 1520, 1570, 1720 und 1880 cm^{-1} , die unterschiedlich stark anwachsen. Zur Beantwortung der Frage, wie sich die Banden mit der Reaktionszeit verändern, wurden die Differenzspektren im Bereich von 2140 – 1400 cm^{-1} mit zehn Gauß-Funktionen simuliert. Die Verläufe der Banden im Bereich 1550 – 1900 cm^{-1} sind in Abb. 5-29 dargestellt.

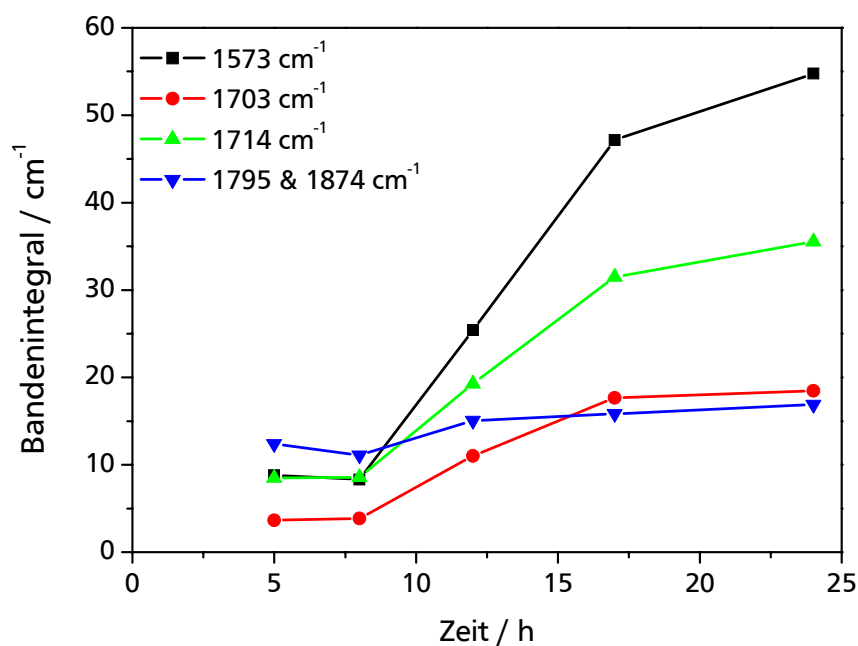


Abb. 5-29: Verläufe der Bandenintegrale verschiedener Einzelbanden aus der Simulation der Differenzspektren.

Im betrachteten Wellenzahlbereich ergeben sich fünf Einzelbanden bei 1573, 1703, 1714, 1795 und 1874 cm^{-1} , deren Bandenintegrale unterschiedliche Verläufe mit der Reaktionszeit aufweisen. Die Bande bei 1573 cm^{-1} nimmt sehr stark zu. Diese Bande kann Chinonen oder durch konjugierte Carbonylgruppen polarisierten C=C-Schwingungen zugeordnet werden. Dafür spricht, dass mit höherem Carbonisierungsgrad die Aromatizität des Feststoffs zunimmt [Sev 2009]. Die Banden bei 1703 und 1714 cm^{-1} liegen im Bereich von C=O-Schwingungen von Aldehyden, Ketonen, Lactonen und Carbonsäuren. Sie zeigen einen fast parallelen Verlauf in ihren Bandenintegralen. Die Bandenintegrale bei 1795 und 1874 cm^{-1} weisen einen identischen, langsam ansteigenden Verlauf auf. Bei diesen Wellenzahlen liegen im Allgemeinen die zwei C=O-Schwingungen der Anhydride. Das Auftreten einer Anhydridfunktion im Produkt einer Reaktion, die in Wasser durchgeführt wird, kann mit der dehydratisierenden Wirkung von Wasser bei höheren Temperaturen erklärt werden. Zudem beruhen die Ergebnisse auf der Simulation der Ex-situ-DRIFT-

Spektren der getrockneten Proben und es handelt sich bei der hydrothermalen Carbonisierung um eine Dehydratisierung der Cellulose (vgl. Abb. 5-32).

Zur weiteren Untersuchung der HTC-Proben wurden temperaturprogrammierte Desorptionen (Heizrate 10 K min^{-1} , bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon) und Oxidationen (Heizrate 10 K min^{-1} , bis $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ unter Argon mit Sauerstoff) an der TG-MS-Apparatur durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb. 5-30 und Abb. 5-31 gezeigt.

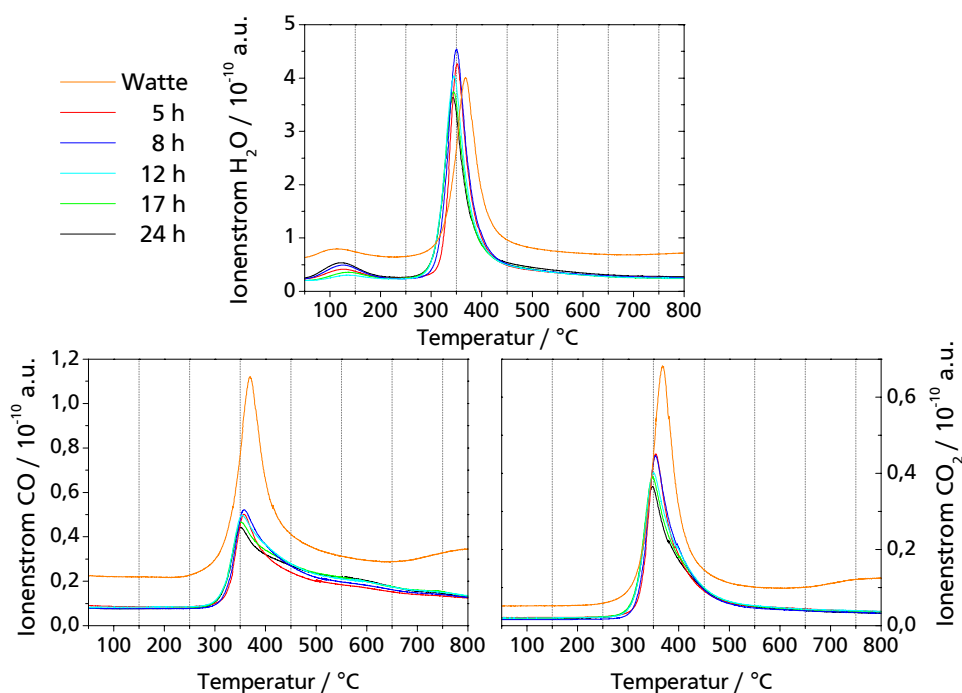


Abb. 5-30: Verläufe der Ionenströme der Massen 18 (oben), 28 (links) und 44 u (rechts) der Watte und der carbonisierten Proben bei der TPD bis $800\text{ }^{\circ}\text{C}$.

In Abb. 5-30 sind die Ionenströme der Massen 18 u (Wasser), 28 u (CO) und 44 u (CO_2) dargestellt. Die Ionenströme der Versuche mit den HTC-Proben zeigen alle ein ähnliches Verhalten während der TPD. Wasser wird bei 150 und $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ freigesetzt. Der Vergleich des Ionenstroms bei der TPD mit Watte zeigt, dass die zweite Wasserdesorption etwas zu höheren Temperaturen verschoben ist ($370\text{ }^{\circ}\text{C}$). Aus den carbonisierten Proben beginnen CO und CO_2 etwa zeitgleich mit der zweiten Wasserfreisetzung bei $350\text{--}360\text{ }^{\circ}\text{C}$ zu desorbieren. Bei der Watte ist diese Desorption wiederum auf $370\text{ }^{\circ}\text{C}$ verschoben. Zudem lässt sich noch ein zweiter Desorptionsprozess ab $650\text{ }^{\circ}\text{C}$ beobachten. Dieser fehlt bei den HTC-Proben. Daraus lässt sich schließen, dass funktionelle Gruppen, die bei Temperaturen

oberhalb von 600 °C zersetzt werden, bereits durch die hydrothermale Carbonisierung umgewandelt wurden und nicht mehr in der Probe vorhanden sind.

Mit den für 5, 12 und 24 h carbonisierten Proben wurden temperaturprogrammierte Oxidationen bis 600 °C mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff durchgeführt. Abb. 5-31 zeigt die dabei erhaltenen Ionenströme für Wasser, CO und CO_2 .

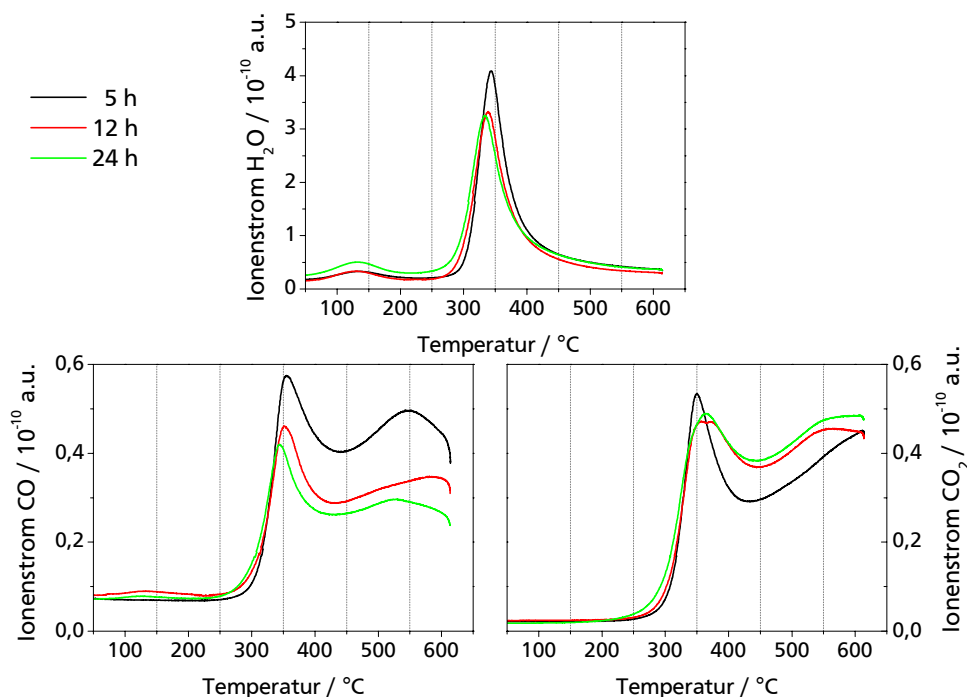


Abb. 5-31: Vergleich der Verläufe der Ionenströme der Massen 18 (oben), 28 (links) und 44 u (rechts) der für 5, 12 und 24 h carbonisierten Proben bei der temperaturprogrammierten Oxidation mit 5 % (L L^{-1}) Sauerstoff bis 600 °C.

Bei der Freisetzung von Wasser ergeben sich zwischen den unterschiedlich stark carbonisierten Proben keine Unterschiede in den Ionenströmen bei Zudosierung von Sauerstoff. Die Desorptionstemperaturen liegen bei 150 und 350 °C. Neben der bereits unter Inertgas beobachteten CO- und CO_2 -Freisetzung bei 350 – 360 °C entstehen diese Gase bei der TPO auch ab rund 450 °C. Bei der Desorption von CO_2 verschiebt sich das Maximum um 550 °C bei den für 12 und 24 h carbonisierten Proben leicht zu niedrigeren Temperaturen. Ob dies eine Konsequenz aus dem Grad der Carbonisierung der Probe ist, muss in weiteren Experimenten mit höher carbonisierten Proben untersucht werden.

In Tab. 5-11 sind die Ergebnisse der Elementaranalysen der Watte sowie der carbonisierten Proben aufgelistet. Der Vergleich der Werte zeigt die erwartete Abnahme des Sauerstoffgehalts zugunsten des Kohlenstoffs.

Tab. 5-11: NCH-Werte aus den Elementaranalysen der Watte und der carbonisierten Proben (5, 8, 12, 17 und 24 h). Der Rest zu 100 % wird Sauerstoff zugeordnet.

Probe	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)			
	N	C	H	O
Watte	0,000	42,305	6,425	51,270
5 h	0,000	42,765	6,422	50,813
8 h	0,000	43,08	6,404	50,516
12 h	0,000	44,180	6,314	49,506
17 h	0,000	46,175	6,135	47,690
24 h	0,009	47,155	6,075	46,761

Abb. 5-32 zeigt das 1960 von van Krevelen entwickelte, gleichnamige Diagramm [Kre 1950, Sev 2009b]. Durch die Auftragung des atomaren Verhältnisses H/C gegen O/C lässt sich erkennen, ob es sich bei dem ablaufenden Transformationsprozess um eine Demethanisierung, Decarboxylierung oder eine Dehydratisierung handelt. Die aus den Elementaranalysen erhaltenen Werte für Watte sowie die für die Proben nach verschiedener Carbonisierungsdauer (5 – 24 h) sind in der Abbildung dargestellt.

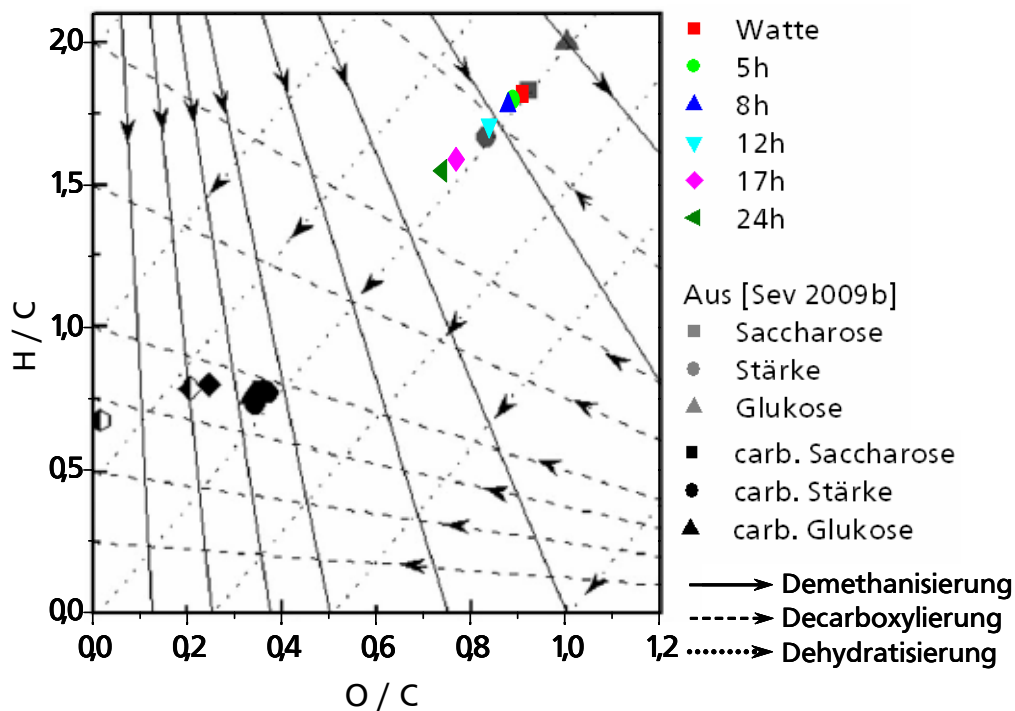


Abb. 5-32: H/C gegen O/C Auftragung (van-Krevelen-Diagramm) der Watta und der erhaltenen Proben. Die Vorlage sowie die weiteren Symbole in der Auftragung stammen aus [Sev 2009b].

Die Auftragung der H/C-O/C-Werte lässt eine gute Übereinstimmung mit dem Pfeil erkennen, der die Dehydratisierung symbolisiert. Sie zeigt aber auch, dass die Reaktionsdauer noch weitaus länger gewählt werden muss, um das H/C- und O/C-Verhältnis zu minimieren.

In Abb. 5-33 sind die Diffraktogramme der für 5, 12 und 24 h bei 200 °C carbonisierten Proben gezeigt. Die Reflexe bei 23 bzw. 35 ° werden nach [Sev 2009] den Netzebenen (002) bzw. (040) zugeordnet. Sevilla und Fuertes beobachten einen dritten Reflex bei 15 ° (101). In den Diffraktogrammen aus Abb. 5-33 ist bei 15 ° ebenfalls ein Anstieg zu beobachten.

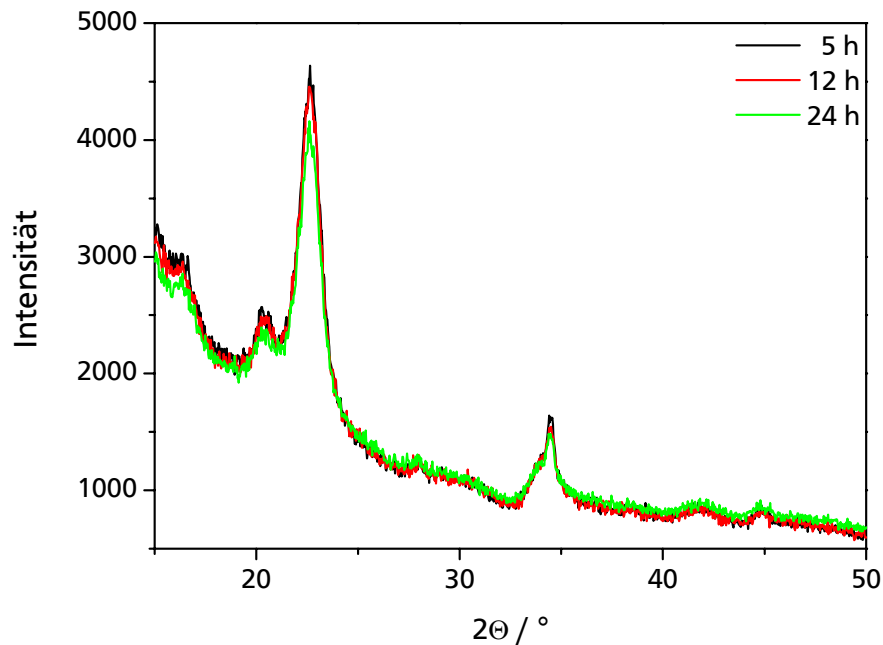


Abb. 5-33: Diffraktogramme der für 5, 12 und 24 h carbonisierten Watte.

Der Vergleich zeigt, dass mit zunehmendem Carbonisierungsgrad die Kristallinität der Watte abnimmt. Dies bestätigt die Ergebnisse von Sevilla und Fuertes (Abb. 3-16) [Sev 2009]. Sie beobachteten eine deutliche Abnahme der Kristallinität bei einer Temperatur von 210 °C verglichen mit der unbehandelten Cellulose. Durch eine weitere Temperaturerhöhung auf 220 °C verschwanden die Reflexe bei 23 und 15 °. Die in Abb. 5-33 erkennbare Abnahme der Kristallinität mit steigendem Carbonisierungsgrad bei der HTC bei 200 °C ist, verglichen mit der von Sevilla und Fuertes beobachteten Abnahme, deutlich schwächer. Für weitere Untersuchungen der hydrothermalen Carbonisierung von Cellulose ist daher eine Erhöhung der Temperatur ratsam.

5.4 Ozonolyse von Aktivkohle: mathematische Modellierung der Reaktion

Durch die oxidative Nachbehandlung von kohlenstoffbasierten Materialien mit Ozon können neue Oberflächengruppen eingeführt und so die Eigenschaften des Materials verändert werden. Für die maßgeschneiderte Funktionalisierung des Feststoffs ist das Verständnis des zugrunde liegenden, komplexen Reaktionsmechanismus hilfreich. Nur wenige reaktionsmechanistische Untersuchungen der Ozonolyse befassen sich mit der Gas-Feststoff-Reaktion zwischen Ozon und einem C-Feststoff. Im Folgenden wird ein Reaktionsmechanismus der Ozonolyse von Aktivkohle vorgestellt, der sowohl die Freisetzung von CO und CO₂ als auch die gleichzeitige Bildung von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen beinhaltet.

Experimentelle Ergebnisse der Ozonolyse von Aktivkohle

Um Informationen über die Veränderungen in der Gasphase sowie auf dem Festkörper zu gewinnen, wurden sowohl Versuche im Festbettreaktor als auch In-situ-DRIFTS-Messungen unter den gleichen Reaktionsbedingungen durchgeführt. Abb. 5-34 zeigt in einer 3D-Darstellung (links) die Veränderungen der Gasphase während der Ozonolyse der Aktivkohle PKDvt bei 55 °C mit 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon im Festbettreaktor (PKDvt = Aktivkohle PKD vorgetrocknet bei 130 °C für 17 h im Trockenschrank). Die Quantifizierung der Gase CO, CO₂ und Ozon liefert die in der Abbildung rechts gezeigten Verläufe der Stoffmengen in Abhängigkeit der Reaktionszeit (alle Versuche s. Abb. 7-1 und Abb. 7-2 im Anhang).

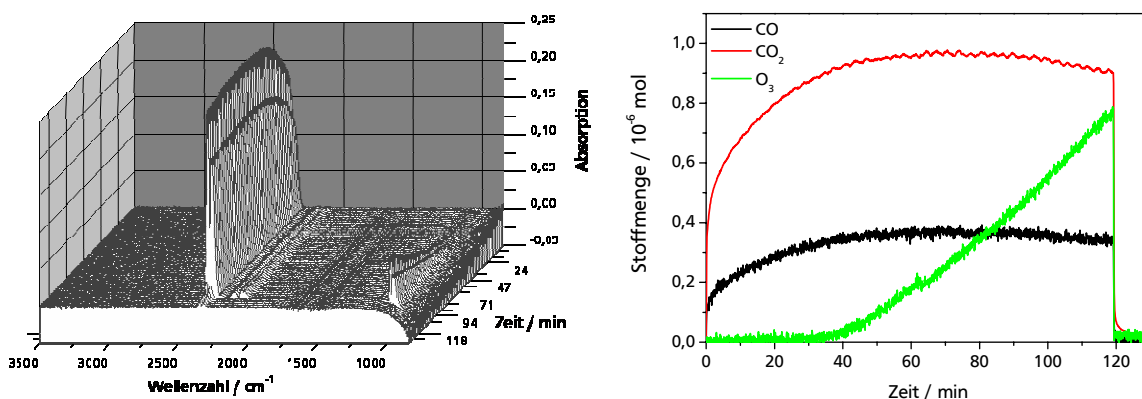


Abb. 5-34: Ozonolyse von 170 mg PKDvt mit 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon bei 55 °C für 120 min. Links: Zeitlicher Verlauf der IR-Gasphasen-Spektren. Rechts: Stoffmengenverläufe von CO, CO₂ und O₃ während der Reaktion.

Sofort nach dem Zuschalten von Ozon werden CO und CO₂ freigesetzt. Mit fortschreitender Reaktion wird ein Durchbruch von Ozon beobachtet. Zeitgleich mit dem Ozondurchbruch durchlaufen CO und CO₂ ein Maximum ihrer freigesetzten Stoffmenge.

In Abb. 5-35 sind die Spektren des entsprechenden In-situ-DRIFTS-Versuchs im 3D-Diagramm dargestellt.

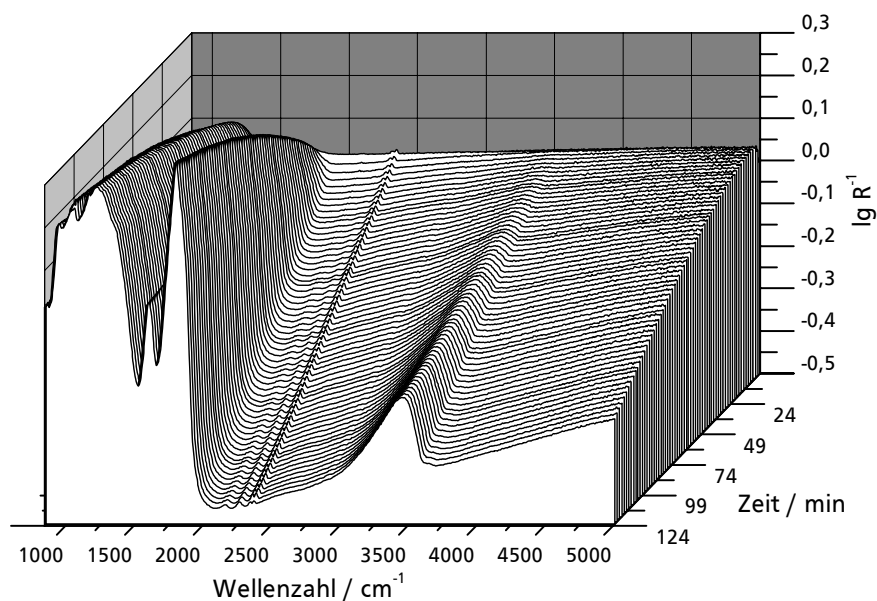


Abb. 5-35: In-situ-DRIFT-Spektren im zeitlichen Verlauf der Ozonolyse von 170 mg PKDvt mit 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon bei 55 °C für 120 min. Referenz: unbehandelte Aktivkohle.

In den In-situ-DRIFT-Spektren wird ein Abfall der Basislinie im Laufe der Reaktion beobachtet. Durch die Bildung von Oberflächengruppen tritt ein starkes Bandenwachstum im Bereich 850 – 2000 cm⁻¹ auf. Zur Unterscheidung der Entwicklung der einzelnen Oberflächengruppen im Bereich 1550 – 2000 cm⁻¹ wurden die Spektren mit dem für die Quantifizierung verwendeten Satz an Gauß-Funktionen approximiert (vgl. Kapitel 5.1). In Abb. 5-36 sind die aufgenommenen In-situ-DRIFT-Spektren den aus der Simulation erhaltenen Spektren gegenübergestellt. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung der Verläufe.

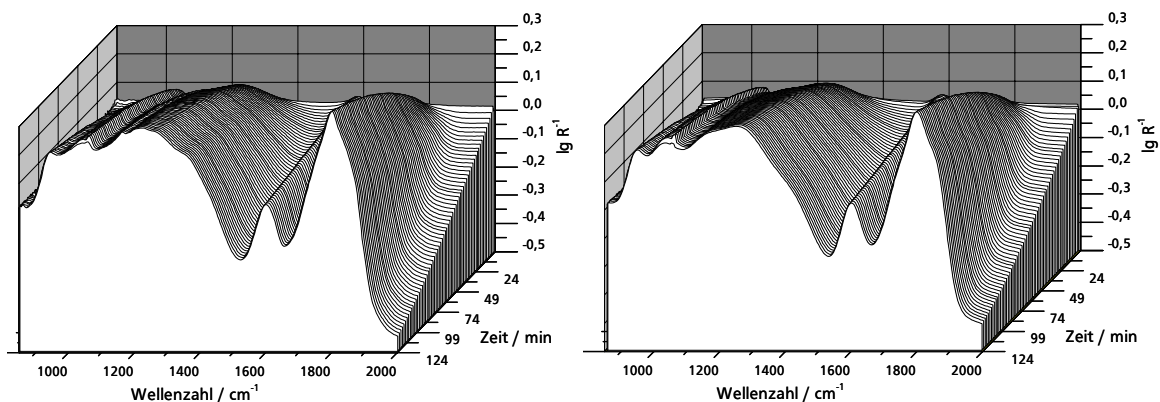


Abb. 5-36: Vergleich der In-situ-DRIFT-Spektren (links) mit den aus der Anpassung erhaltenen Spektren (rechts).

Die aus der Anpassung der In-situ-DRIFT-Spektren erhaltenen Verläufe der Bandenintegrale in Abhängigkeit der Reaktionszeit sind in Abb. 5-37 links dargestellt. In Abb. 5-37 sind die mit Hilfe der Umrechnungsfaktoren aus Kapitel 5.1 berechneten spezifischen Stoffmengen der einzelnen Oberflächengruppen gezeigt (alle Versuche s. Abb. 7-3 und Abb. 7-4 im Anhang).

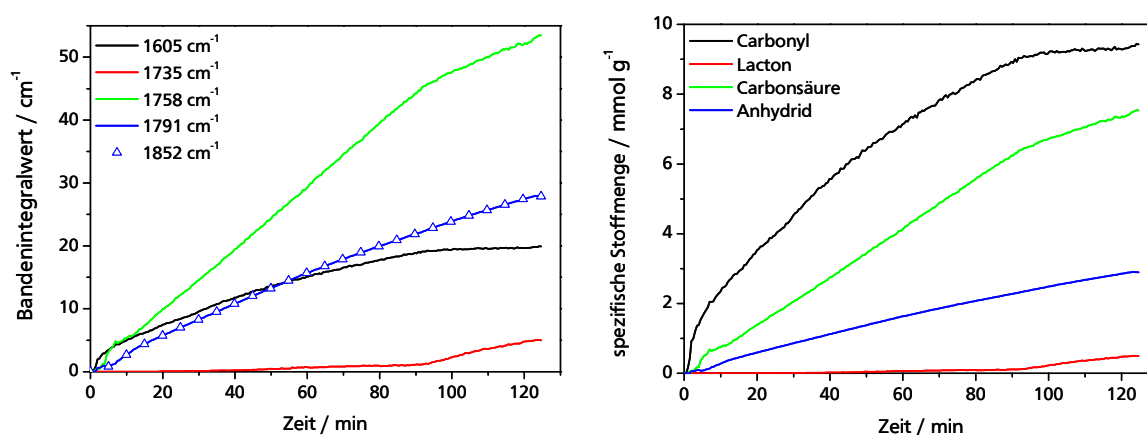


Abb. 5-37: Links: Durch Simulation der In-situ-DRIFT-Spektren im Bereich 1550 – 2000 cm⁻¹ erhaltene Verläufe der Bandenintegrale bei 1605, 1735, 1791 und 1852 cm⁻¹. Rechts: Mit Hilfe der in Kapitel 5.1 bestimmten Umrechnungsfaktoren berechnete spezifische Stoffmengen der verschiedenen Oberflächengruppen.

Die verschiedenen Gruppen werden unterschiedlich schnell gebildet. Carbonylgruppen (1605 cm⁻¹) entstehen sobald Ozon zudosiert wird. Ab etwa 90 min flacht der Anstieg im Bandenintegralverlauf ab. Gleichzeitig wird ein Anwachsen der Lactonbande bei 1735 cm⁻¹ beobachtet. Ähnlich wie die Carbonylgruppen entstehen auch Carbonsäuregruppen (1791 cm⁻¹) sofort nach Zuschalten des Ozons. Nach einer Phase eines starken Anstiegs wird auch hier nach 90 min ein langsames Wachstum registriert. Die Beobachtung, dass

Carbonsäure- und Carbonylgruppen nach einer gewissen Reaktionszeit schwächer als zuvor anwachsen und zeitgleich Lactongruppen gebildet werden, deckt sich mit den von Garten, Boehm und Bansal vorgeschlagenen Reaktionen zur Bildung von Lacton- bzw. Lactolgruppen auf Kohlenstoff-Materialien (Abb. 5-38) [Gar 1957, Boe 1966, Ban 1993].

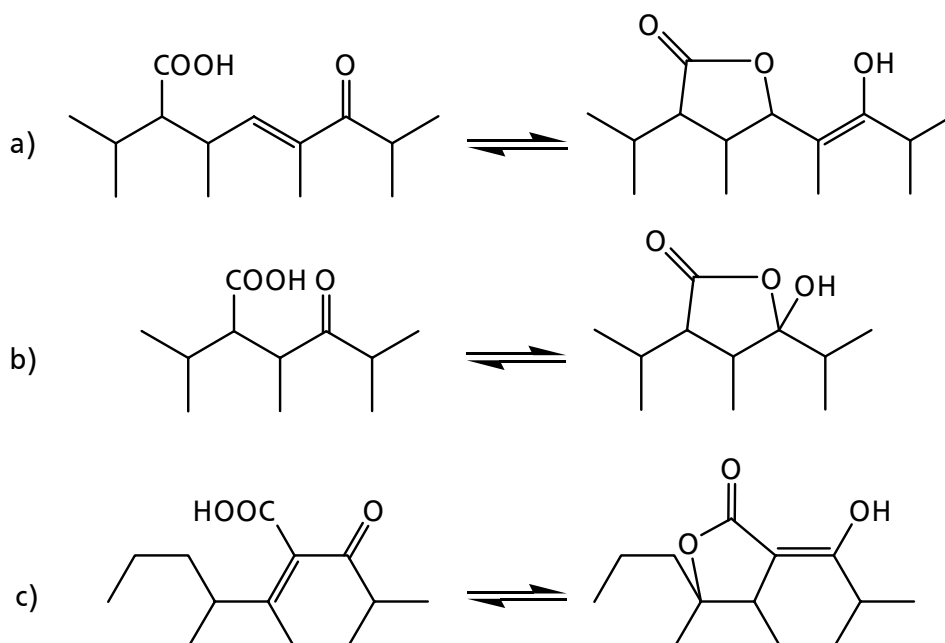


Abb. 5-38: Mögliche Reaktionen zur Bildung von Lacton- bzw. Lactolgruppen [a) Gar 1957, b) Boe 1966, c) Ban 1993].

Die Bildung von Anhydridgruppen (1791 und 1852 cm^{-1}) setzt später ein als die Bildung der Carbonsäuregruppen und verläuft bis zum Ausschalten des Ozons gleich bleibend. Aus den in Abb. 5-37 rechts dargestellten spezifischen Stoffmengen zeigt sich, dass die Carbonylgruppen das stärkste Wachstum und die höchste spezifische Stoffmenge der vier Oberflächengruppen aufweisen. Der mit der Reaktionszeit abflachende Verlauf kann zum einen mit der Abnahme an reaktiven Zentren und zum anderen ab 90 min mit der oben erwähnten Lactonbildung erklärt werden. Eine weitere Möglichkeit der Abreaktion von Carbonylgruppen ist die von Bailey vorgeschlagene Oxidation einer Carbonylgruppe mit Ozon, bei der eine Carbonsäuregruppe gebildet wird (Abb. 5-39) [Bai 1965].

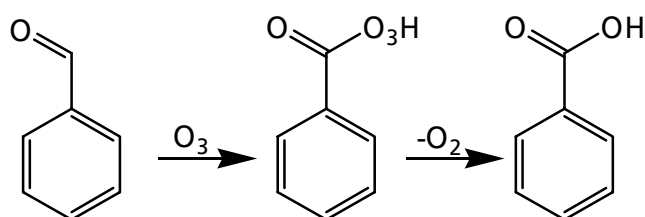


Abb. 5-39: Oxidation aromatischer Aldehyde zu Carbonsäuren mittels Ozon [Bai 1965].

Die Carbonsäuregruppen weisen zu Beginn der Reaktion kurzzeitig einen sehr steilen Anstieg der spezifischen Stoffmenge auf, der nach rund 10 min etwas abflacht. Der Vergleich mit den Anhydridgruppen zeigt, dass ab diesem Zeitpunkt verstärkt Anhydride gebildet werden. Dies könnte ein Indiz für die Reaktion zweier Carbonsäuregruppen zu einer Anhydridgruppe sein.

Vergleich der Experimente im Festbettreaktor mit In-situ-DRIFTS-Messungen

Die Elementaranalysen der Proben zeigen, dass bei den Experimenten im Festbettreaktor und in der DRIFTS-Messzelle unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht die gleichen Oxidationsgrade der Aktivkohle erhalten wurden (Tab. 5-12).

Tab. 5-12: Elementaranalysen der für die Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle in der DRIFTS-Messzelle und dem Festbettreaktor hergestellten Proben. Reaktionsbedingungen, sofern nichts anderes angegeben: 55 °C, 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon, 170 mg PKD, 120 min. Sauerstoff berechnet sich als der Rest zu 100 % (g g⁻¹).

Probe	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)			
	N	C	H	O
PKD	0,34	80,04	1,05	18,57
45 °C DRIFTS	0,24	73,79	1,70	24,28
45 °C Festbett	0,33	63,18	1,28	35,21
50 °C DRIFTS	0,27	71,54	1,57	26,62
50 °C Festbett	0,34	62,14	1,26	36,26
55 °C DRIFTS	0,31	71,56	1,42	26,72
55 °C Festbett	0,32	61,73	1,20	36,76
60 °C DRIFTS	0,27	75,25	1,32	23,17
60 °C Festbett	0,29	63,16	1,92	34,64
3200 ppm (L L ⁻¹) O ₃ DRIFTS	0,32	74,49	1,04	24,15
3200 ppm (L L ⁻¹) O ₃ Festbett	0,28	67,37	1,14	31,21
410 mg PKDvt DRIFTS	0,35	79,10	1,09	19,47
410 mg PKDvt Festbett	0,38	73,46	1,17	24,99

Der Sauerstoffgehalt ist bei einer In-situ-DRIFTS-Messung stets deutlich kleiner (etwa 10 % (g g⁻¹)) als bei dem entsprechenden Versuch im Festbettreaktor. Dies ist auch in den DRIFT-Spektren der Proben erkennbar (s. Abb. 5-40, Seite 98). Diese Beobachtung deutet auf eine höhere Ozon-Konzentration während der Versuche im Festbett als bei den In-situ-

DRIFTS-Versuchen hin. Eine viel stärkere thermische Zersetzung von Ozon in der DRIFTS-Apparatur kann als Ursache für solche deutlichen Unterschiede in der Ozon-Konzentration ausgeschlossen werden. Die Blindmessung in der DRIFTS-Apparatur ergab lediglich eine Zersetzung von 4 % Ozon bei 60 °C. Dies entspricht etwa 150 ppm (L L^{-1}) Ozon und liegt innerhalb des Schwankungsbereichs des Ozonisators von Versuch zu Versuch. Eine andere Erklärung für die scheinbar stark unterschiedlichen Ozon-Konzentrationen könnte das Vorliegen einer Bypass-Strömung in der DRIFTS-Messzelle sein, die zur Folge hat, dass nicht der ganze Ozon-Stoffstrom die Aktivkohle-Schüttung durchströmt. Im Festbettreaktor kann das Ozon den abgedichteten Reaktor nur durch die Schüttung verlassen. In der DRIFTS-Messzelle wäre es denkbar, dass das Ozon zwischen dem Probenköpfen und dem Stempel direkt ins Abgas gelangt und so nur ein Teil des Ozons mit der Aktivkohle reagiert. Für das Auftreten einer Bypass-Strömung spricht die Beobachtung, dass bei der Untersuchung des Abgasstroms der DRIFTS-Zelle mit der IR-Gasmesszelle gleich zu Beginn der Reaktion ein konstanter Durchbruch von Ozon registriert wurde. Die entsprechende Messung im Festbettreaktor zeigte keinen Ozon-Durchbruch. Da die DRIFTS-Anlage in der Folgezeit defekt war, konnten die In-situ-DRIFTS-Messungen nicht wiederholt werden.

Die durch die abweichenden Oxidationsgrade der Experimente im Festbett und in der DRIFTS-Messzelle nicht gegebene Vergleichbarkeit der Versuche schränkt die Verwendbarkeit der Daten für die Modellierung per se ein. Hinzu kommt die im Folgenden geschilderte Problematik bei der Verwendung von In-situ-DRIFTS-Messungen für die Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle. Die aus den spezifischen Stoffmengen der Oberflächengruppen berechneten Massenanteile an Sauerstoff übertreffen die Werte der Elementaranalyse um deutlich mehr als 100 % (Tab. 5-13, Abweichung bzgl. Gesamtgehalt O). Da die DRIFT-Spektren mit der unbehandelten Aktivkohle als Referenz aufgenommen wurden, kann aus der Simulation der DRIFT-Spektren nur die Zunahme des Sauerstoffgehalts durch die Oxidation ($\Delta(\text{O})$ durch Oxidation) berechnet werden. Der Vergleich dieser Werte mit den aus der Elementaranalyse erhaltenen zeigt noch größere Abweichungen, bedingt durch die kleineren Absolutwerte.

Tab. 5-13: Vergleich der aus der Elementaranalyse (EA) erhaltenen Massenanteile an Sauerstoff mit den aus In-situ-DRIFT-Spektren berechneten Massenanteilen (sim). Abw. = Abweichung, $\Delta(O)$ durch Oxidation = Zunahme an Sauerstoff durch die Oxidation.

	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
Gesamtgehalt O (EA) / % (g g^{-1})	24,28	26,62	26,72	23,17
Gesamtgehalt O (sim) / % (g g^{-1})	67,35	70,23	60,11	83,09
Abw. bzgl. Gesamtgehalt O / %	177	164	125	259
$\Delta(O)$ durch Oxidation (EA) / % (g g^{-1})	5,70	8,05	8,14	4,59
$\Delta(O)$ durch Oxidation (sim) / % (g g^{-1})	48,78	51,66	41,54	64,52
Abw. bzgl. $\Delta(O)$ / %	756	542	410	1305

Die Ursache für den viel zu hohen Wert aus den In-situ-DRIFT-Spektren liegt höchstwahrscheinlich in einer schichtweisen Oxidation der Probe. Die Aktivkohle wird in einer Festbettschüttung ozonisiert, wodurch die obersten Schichten am stärksten oxidiert werden. Der IR-Strahl dringt nicht in die gesamte Probe ein, sondern nur in die obersten Schichten. Diese weisen aufgrund der inhomogenen Oxidation deutlich mehr Oberflächenoxide als der Rest der Probe auf. Bei der Elementaranalyse hingegen wird die durchmischte, oxidierte Aktivkohle untersucht und so ein über die gesamte Probe gemitteltes Ergebnis erhalten. Abb. 5-40 verdeutlicht die Unterschiede zwischen den In-situ-DRIFT-Spektren und den Ex-situ-DRIFT-Spektren der gleichen Probe. Zum Vergleich ist zusätzlich das Ex-situ-DRIFT-Spektrum einer im Festbettreaktor hergestellten Probe dargestellt.

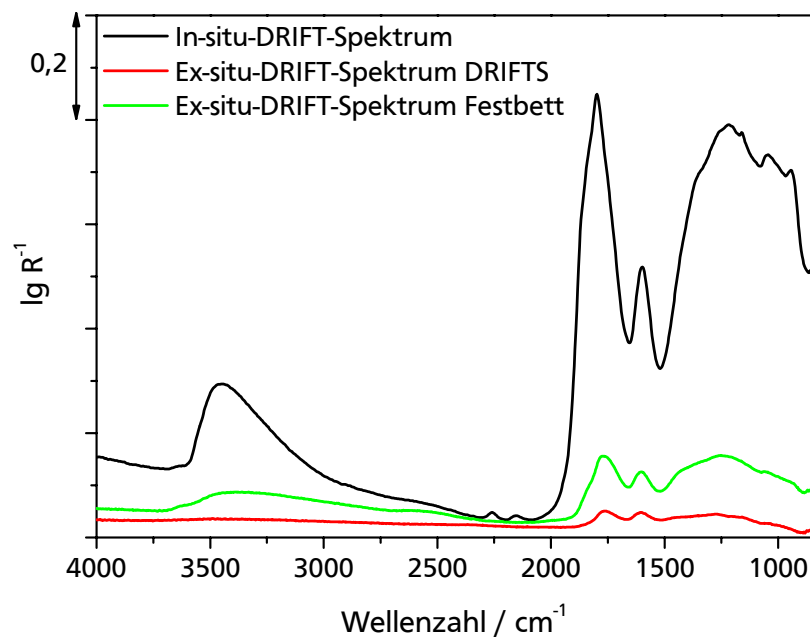


Abb. 5-40: DRIFT-Spektren. Schwarz: Letztes Spektrum der In-situ-DRIFTS-Messung bei 55 °C, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3 , 120 min, 170 mg PKDvt. Rot: Ex-situ-DRIFT-Spektrum der bei der In-situ-DRIFTS-Messung (schwarz) erzeugten Probe. Grün: Ex-situ-DRIFT-Spektrum der unter den gleichen Reaktionsbedingungen im Festbettreaktor hergestellten Probe.

Das DRIFT-Spektrum der In-situ-Messung zeigt sehr hohe Banden. Im Gegensatz dazu weist das zugehörige Ex-situ-Spektrum (rot) deutlich schwächere Bandenintensitäten auf. Vor der Aufnahme des Spektrums wurde die Probe gut durchmischt, um eine möglichst homogene Verteilung der oxidierten Aktivkohle zu erreichen. Das Auftreten einer schichtweisen Oxidation der Aktivkohle in einer Festbettschüttung erklärt den fehlerhaften Sauerstoffgehalt aus den In-situ-DRIFT-Spektren. Aufgrund dieses Effekts können die In-situ-DRIFTS-Daten bei der Modellierung der Reaktion nicht zur Bestimmung der Oberflächenkonzentrationen einzelner Gruppen verwendet werden. Die Verläufe könnten lediglich zur qualitativen Orientierung dienen. Eine homogen oxidierte Probe könnte durch Verwendung eines Fließbettreaktors erhalten werden. In-situ-DRIFTS-Messungen sind in diesem Fall mit der Apparatur jedoch nicht möglich.

Auch die aus der Anpassung der Ex-situ-DRIFT-Spektren berechneten Werte des Massenanteils an Sauerstoff in der Probe weichen von den Werten der Elementaranalyse stärker ab, als bei der Bestimmung der Umrechnungsfaktoren in Kapitel 5.1 (Tab. 5-14 und Tab. 7-7 und Tab. 7-8 im Anhang).

Tab. 5-14: Abweichungen der aus den Ex-situ-Spektren berechneten Massenanteile an Sauerstoff von den aus der Elementaranalyse erhaltenen Werten.

	DRIFTS	Festbett
Abweichung bzgl. Änderung O-Gehalt durch Oxidation / %	-74 bis -80	-34 bis -47
Abweichung bzgl. Gesamtgehalt Sauerstoff / %	-11 bis -23	-16 bis -23

Bei der Bestimmung der Umrechnungsfaktoren in Kapitel 5.1 betrug die maximale Abweichung bezogen auf den Gesamtgehalt an Sauerstoff in der Probe ± 6 %. In den hier vorliegenden Messungen werden aus den Ex-situ-Spektren 11 – 23 % Sauerstoff zu wenig berechnet. Bezogen auf die Veränderung des Sauerstoffgehalts im Vergleich zur Ausgangssubstanz wurde in Kapitel 5.1 ein Fehler von 24 % bestimmt. Hier liegen die berechneten Werte um 74 – 80 % (DRIFTS) bzw. 34 – 47 % (Festbett) unterhalb der aus der Elementaranalyse erhaltenen Werte. In der Zeit zwischen der Bestimmung der Umrechnungsfaktoren und den hier diskutierten Messungen wurden Komponenten des Spektrometers ausgetauscht oder verändert (z.B. Laser, Strahlteiler). Dies könnte einen Einfluss auf die Kalibrierung haben.

Zersetzung des Ozons in der Versuchsanlage

Die Zersetzung von Ozon erfolgt sowohl thermisch als auch katalytisch. In Abb. 5-41 sind die aus einer Blindmessung im Festbettreaktor erhaltenen Selektivitäten bzgl. der Zersetzung von Ozon gezeigt. Diese entsprechen der Zersetzung des Ozons in der Anlage.

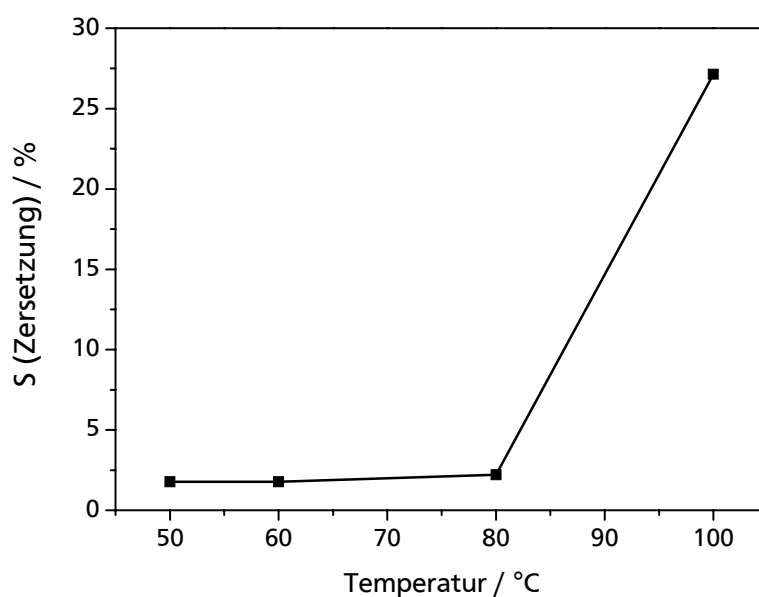
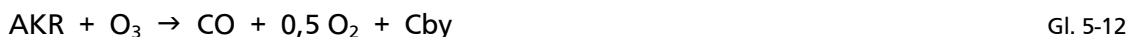


Abb. 5-41: Blindmessung zur Bestimmung der Zersetzung von Ozon im Festbettreaktor.

In dem in dieser Arbeit untersuchten Temperaturbereich bis 60 °C gehen nur rund 2 % des Ozons durch thermische Zersetzung im apparativen Aufbau verloren. Ein nicht mehr zu vernachlässigender Einfluss wird erst ab Temperaturen oberhalb 80 °C beobachtet.

Reaktionsmodell für die Ozonolyse von Aktivkohle

Die folgenden Reaktionen dienen als Grundlage für die Aufstellung eines mathematischen Modells zur Beschreibung der experimentellen Beobachtungen bei der Ozonolyse der Aktivkohle. Ozon reagiert mit einem reaktiven Zentrum AKR der Aktivkohle unter Bildung von Oberflächengruppen sowie CO und CO₂ in Parallelreaktionen (Gl. 5-11 bis 5-13).

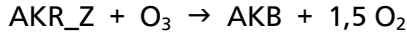


Carbonsäure- (CS) und Carbonylgruppen (Cby) entstehen nach diesem Vorschlag direkt aus der Reaktion von Ozon mit Aktivkohle (Gl. 5-11). Aus den Gl. 5-11 – 5-13 geht hervor, dass Carbonylgruppen in jeder der drei möglichen Reaktionen entstehen, Carbonsäuren jedoch nur in Gl. 5-11. Die experimentellen Ergebnisse bestätigen, dass mehr Carbonylgruppen gebildet werden als Carbonsäuregruppen (vgl. Abb. 5-37 rechts). Die anderen identifizierten Gruppen (Lacton- und Anhydridgruppen) entstehen durch Folgereaktionen der Carbonsäure- und Carbonylgruppen (Gl. 5-14 und 5-15).



Aus zwei benachbarten Carbonsäuregruppen wird unter Wasserabspaltung eine Anhydridgruppe gebildet (Gl. 5-14). Lactongruppen können durch die Reaktion einer Carbonyl- und einer Carbonsäuregruppe entstehen (Gl. 5-15, vgl. Abb. 5-38).

Die Sauerstoffbilanz der experimentellen Ergebnisse zeigt, dass Ozon außer durch diese Reaktionen über einen weiteren Reaktionspfad abgebaut wird. Hierfür kommt die in Gl. 5-16 gezeigte katalytische Zersetzung von Ozon an der graphitähnlichen Oberfläche der Aktivkohle in Frage.



Gl. 5-16

Die thermische Zersetzung spielt im betrachteten Temperaturbereich keine Rolle (vgl. Abb. 5-41). Zur Simulation des experimentell beobachteten Anstiegs der CO und CO₂-Freisetzung wird angenommen, dass das Zersetzungszentrum AKR_Z durch die Zersetzung des Ozons zu einem Aktivkohlezentrum im Bulk (AKB) reagiert. Dieses kann wiederum als Zersetzungszentrum oder als Reaktionszentrum agieren (s. Abb. 5-42).

Je nach Reaktionsbedingungen kommt es außerdem zu einem Durchbruch von Ozon durch die Aktivkohleschüttung. Dieser Fall kann eintreten, wenn nicht mehr genügend Reaktivzentren AKR in der Probe vorhanden sind, die Temperatur zu niedrig oder die Verweilzeit zu gering ist.

Das aus Gl. 5-11 bis Gl. 5-16 formulierte, in dieser Arbeit verwendete Modell zur Beschreibung der Reaktion von Ozon mit Aktivkohle ist in Abb. 5-42 gezeigt.

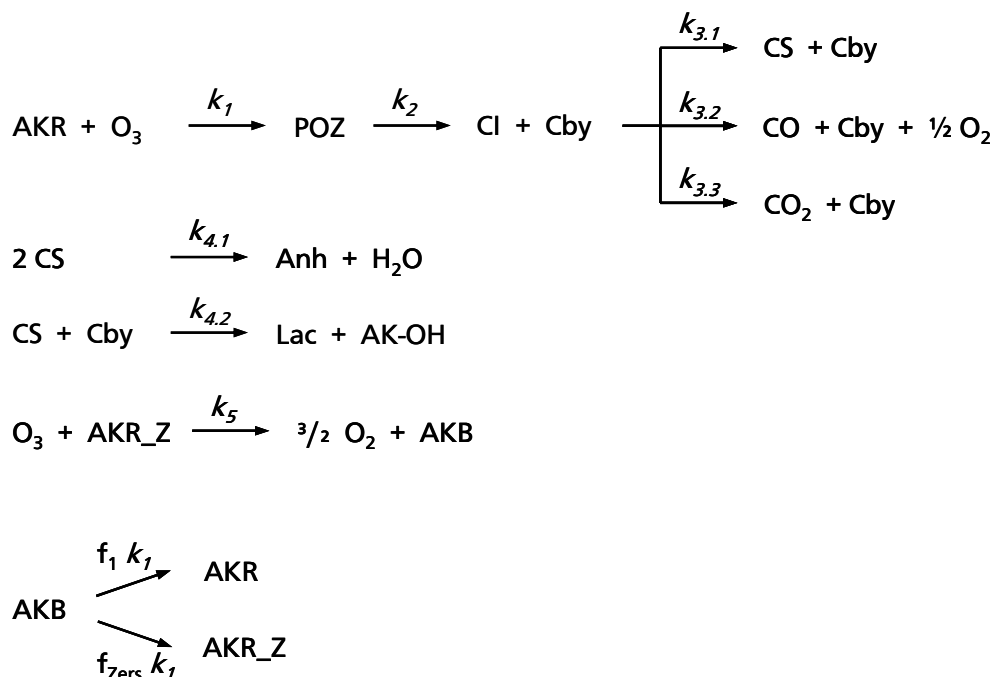


Abb. 5-42: Reaktionsmodell der Ozonolyse von kohlenstoffbasierten Feststoffen am Beispiel Aktivkohle. AKR = Reaktivzentrum, POZ = Primärozonid, CI = Criegee-Intermediat, Cby = Carbonylgruppe, CS = Carbonsäuregruppe, Anh = Anhydridgruppe, Lac = Lactongruppe, AKR_Z = Reaktivzentrum für die O₃-Zersetzung, AKB = Zentrum im Aktivkohle-Bulk, f₁ = Faktor für die Neubildung von Reaktionszentren AKR, f_{Zers} = Faktor für die Neubildung von Zersetzungszentren AKR_Z.

Ozon reagiert mit einem Reaktivzentrum der Aktivkohle unter Bildung des Primärozonids (POZ), das in das Criegee-Intermediat (CI) und eine Carbonylverbindung (Cby) zerfällt. Diese beiden Spezies können auf verschiedenen Wegen abreagieren: 1) Bildung einer Carbonsäure- und einer Carbonylgruppe auf der Aktivkohle, 2) Freisetzung von CO und Bildung einer Carbonylgruppe, 3) Desorption von CO₂ und Bildung einer Carbonylgruppe (Abb. 5-42). Der Angriff des Ozons erfolgt aller Wahrscheinlichkeit nach an einer Doppelbindung an der Kante einer Graphenschicht. Dies ist gegenüber der Reaktion in der Mitte einer Schicht energetisch bevorzugt [Sch 1994]. Die gebildeten Oberflächengruppen können in Folgereaktionen weiterreagieren. Aus zwei Carbonsäuregruppen entsteht unter Wasserabspaltung eine Anhydridgruppe. Durch die Reaktion einer Carbonylgruppe mit einer Carbonsäuregruppe können Lacton-/Lactolgruppen gebildet werden.

Die Verläufe der CO- und CO₂-Bildung während der Ozonolyse zeigen, dass nach Zuschalten des Ozons CO und CO₂ sprunghaft ansteigen, wobei mehr CO₂ als CO entsteht. Die Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle zu CO und CO₂ verläuft demnach sehr schnell und alles Ozon wird zu Beginn der Reaktion verbraucht. Wird durch die Reaktion mit Ozon das Reaktivzentrum AKR verbraucht, stehen mit fortschreitender Reaktionsdauer immer weniger reaktive Zentren auf der Aktivkohle zur Verfügung. Dementsprechend wird Ozon nicht mehr komplett umgesetzt und es kommt zu einem Durchbruch von Ozon. Um dem strukturellen Aufbau der Aktivkohle aus 3 – 4 Graphenschichten Rechnung zu tragen, wurde in das Reaktionsmodell folgende Eigenschaft eingebaut: Ozon reagiert mit den Reaktivzentren der obersten Schicht. Durch die Freisetzung von CO und CO₂ wird dieses abgebaut und die darunter liegende Graphenschicht, mitsamt ihren reaktiven Zentren, wird für Ozon zugänglich. Durch diese „neuen“ Reaktivzentren sinkt der Ozonumsatz nach Verbrauch der anfänglich zugänglichen Zentren nicht direkt auf Null ab, sondern erreicht einen temporären Gleichgewichtszustand, wie er auch von Stephens et al. beobachtet wurde [Ste 1986]. Er erklärte diese Beobachtung mit der Freisetzung reaktiver Zentren durch die Desorption von CO und CO₂ von der Kohlenstoffoberfläche. Im hier verwendeten Modell werden die „unteren“ Schichten, die durch die Reaktion für das Ozon zugänglich werden, durch die Spezies AKB dargestellt. Wie in Abb. 5-42 zu erkennen, ist im vorgeschlagenen Modell die Neubildung der Zentren AKR und AKR_Z von der Geschwindigkeitskonstanten k_1 (Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle) abhängig. Da wahrscheinlich nicht mit der gleichen Geschwindigkeit neue Zentren gebildet werden wie sie verbraucht werden, wurden die Faktoren f_1 und f_{Zers} eingeführt. Neben der Bildung von

CO, CO₂ und Oberflächengruppen durch die Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle kann Ozon auch an den Reaktivzentren AKR_Z katalytisch zu Sauerstoff zersetzt werden. Im hier vorgestellten Modell wird dabei das für die Zersetzung verantwortliche Zentrum AKR_Z in ein Zentrum AKB umgewandelt. Aus diesem kann dann, wie oben beschrieben, wiederum ein Reaktionszentrum AKR oder ein Zersetzungszentrum AKR_Z gebildet werden.

Mathematische Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle

Bei den Versuchen zur Ozonolyse der Aktivkohle wurde die Ozonkonzentration in dem den Festbettreaktor durchströmenden Gasstrom sprunghaft von Null auf die Eingangskonzentration $c_0(\text{O}_3)$ erhöht. Der Konzentrationssprung durchwandert die Festbettschüttung, wodurch ein Konzentrationsgradient erzeugt wird. Die Konzentration der Komponente i zum Zeitpunkt t am Ort x berechnet sich über die allgemeine Stoffbilanz (Gl. 5-17, Annahme $u \neq f(x)$).

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial c_i}{\partial x} + D_{ax} \cdot \frac{\partial^2 c_i}{\partial x^2} + \sum_j v_{i,j} r_j \quad \text{Gl. 5-17}$$

Akkumulations- Konvektions- Dispersions- Reaktionsterm

c_i	Konzentration der Komponente i / mol L ⁻¹
t	Zeit / s ⁻¹
u	Strömungsgeschwindigkeit / m s ⁻¹
x	axiale Position in der Festbettschüttung / m
D_{ax}	axialer Dispersionskoeffizient / m ² s ⁻¹
$v_{i,j}$	stöchiometrischer Koeffizient der Komponente i in der Reaktion j
r_j	Reaktionsgeschwindigkeit / mol s ⁻¹ L ⁻¹

Für durchströmte Feststoffschüttungen ergibt sich die effektive Strömungsgeschwindigkeit u_{eff} aus dem Quotient der Strömungsgeschwindigkeit u im Reaktor und der Porosität ε der Feststoffschüttung ($\varepsilon_{\text{PKD}} = 0,68$).

Die folgenden Annahmen wurden für die Modellierung der Reaktion gemacht:

- Als Reaktormodell wird in erster Näherung ein isotherm betriebener, idealer Rohreaktor, der von dem Reaktionsgas durchströmt wird, betrachtet.

- Die Temperaturabhängigkeit der Gas-Konzentrationen sowie der Strömungsgeschwindigkeit wird durch Verwendung des idealen Gasgesetzes berücksichtigt. Dabei gilt für die Konzentration Gl. 5-18 und für die Strömungsgeschwindigkeit Gl. 5-19:

$$c_0(T) = c_0(T_0) \cdot \frac{T_0}{T} \quad \text{Gl. 5-18}$$

$$u(T) = u(T_0) \cdot \frac{T}{T_0} \quad \text{Gl. 5-19}$$

- Die Änderung des Volumenstroms durch die bei der Reaktion entstehenden und verbrauchten Gase sind sehr gering (max. 0,4 %). Deshalb wird Volumenbeständigkeit und somit eine über die Schüttung konstante Strömungsgeschwindigkeit angenommen.

Zur Lösung des PDE-Systems wurden die folgenden Randbedingungen vorgegeben (Tab. 5-15).

Tab. 5-15: Verwendete Randbedingungen für die mathematische Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle.

Typ	Randbedingung		Komponenten
Dirichlet-links	$c_i(0, t) = c_{i,0}$	Gl. 5-20	O ₃ , N ₂ , H ₂ O, CO, CO ₂ , O ₂
Neumann-links	$\left. \frac{\partial c_i(x, t)}{\partial x} \right _{x=0} = 0$	Gl. 5-21	AKR, AKR_Z, AKB, Cby, CS, Anh, Lac, Phe

- Die numerische Lösung des PDE-Systems erfolgt in PrestoKinetics® mit einem MEC(2) (stiff) Solver. Durch Unstetigkeiten wird die Lösung des PDE-Systems um ein Vielfaches langsamer. Aus diesem Grund wird der Konzentrationssprung des Ozons zu Beginn der Reaktion als stetige Funktion dargestellt. Dies erfolgt durch die Verwendung einer halben Gauß-Funktion mit kleiner Standardabweichung am Eingang des Reaktors.

Anfangsbedingung ($t = 0$):

- Zum Zeitpunkt $t = 0$ ist die Konzentration der Komponente N₂ über den Reaktor konstant und entspricht der Konzentration am Eingang (N2_0).
- Die Anfangskonzentration der Reaktivzentren AKR und der Zersetzungscentren AKR_Z wurde zu 3,5 mol L⁻¹ und die Anfangskonzentration der Zentren im Aktivkohle-Bulk AKB zu 7 mol L⁻¹ angenommen (s. Kapitel 7.3).

Da die einzelnen Elementarschritte des Reaktionsmechanismus nicht bekannt sind, erfolgt die Beschreibung der Reaktionen über einen formalkinetischen Geschwindigkeitsansatz. Die verwendeten Potenzansätze haben die in Gl. 5-22 dargestellte Form:

$$r_j = k_j(T) \cdot \prod_i c_i^{n_{i,j}} \quad \text{Gl. 5-22}$$

mit k_j als Geschwindigkeitskonstante der j -ten Reaktion. Die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten nach Arrhenius ist in Gl. 5-23 angegeben:

$$k_j(T) = k_{0,j} \cdot \exp\left(-\frac{E_{A,j}}{RT}\right) \quad \text{Gl. 5-23}$$

Die aus dem in Abb. 5-42 vorgestellten Reaktionsmechanismus abgeleiteten Gleichungen für das mathematische Modell sind in Gl. 5-24 bis Gl. 5-45 gezeigt. Für das Primärozonid (POZ) sowie für das Criegee-Intermediat (CI) wurde nach der Bodenstein-Näherung Quasistationarität angenommen, so dass diese Konzentrationen im mathematischen Modell substituiert werden konnten.

$$r_1 = k_1 [\text{AKR}][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5-24}$$

$$r_2 = f_1 k_1 [\text{AKB}] \quad \text{Gl. 5-25}$$

$$r_3 = k_{3.3} \frac{k_1}{k_3} [\text{AKR}][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5-26}$$

$$r_4 = k_{3.2} \frac{k_1}{k_3} [\text{AKR}][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5-27}$$

$$r_5 = k_{3.1} \frac{k_1}{k_3} [\text{AKR}][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5-28}$$

$$r_6 = k_{4.1} [\text{CS}]^2 \quad \text{Gl. 5-29}$$

$$r_7 = k_{4.2} [\text{CS}][\text{Cby}] \quad \text{Gl. 5-30}$$

$$r_8 = k_5 [\text{AKR}_Z][\text{O}_3] \quad \text{Gl. 5-31}$$

$$r_9 = f_{\text{Zers}} k_1 [\text{AKB}] \quad \text{Gl. 5-32}$$

$$\text{mit } k_3 = k_{3.1} + k_{3.2} + k_{3.3}$$

$$\frac{\partial[\text{AKR}]}{\partial t} = -r_1 + r_2 \quad \text{Gl. 5-33}$$

$$\frac{\partial[\text{AKR}_Z]}{\partial t} = -r_8 + r_9 \quad \text{Gl. 5-34}$$

$$\frac{\partial[\text{AKB}]}{\partial t} = r_8 - r_2 - r_9 \quad \text{Gl. 5-35}$$

$$\frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial[\text{O}_3]}{\partial x} - r_1 - r_8 \quad \text{Gl. 5-36}$$

$$\frac{\partial[\text{CO}]}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial[\text{CO}]}{\partial x} + r_4 \quad \text{Gl. 5-37}$$

$$\frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial[\text{CO}_2]}{\partial x} + r_3 \quad \text{Gl. 5-38}$$

$$\frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial[\text{O}_2]}{\partial x} + 1,5 r_8 + 0,5 r_4 \quad \text{Gl. 5-39}$$

$$\frac{\partial[\text{Cby}]}{\partial t} = r_1 - r_7 \quad \text{Gl. 5-40}$$

$$\frac{\partial[\text{CS}]}{\partial t} = r_5 - 2 r_6 - r_7 \quad \text{Gl. 5-41}$$

$$\frac{\partial[\text{Anh}]}{\partial t} = r_6 \quad \text{Gl. 5-42}$$

$$\frac{\partial[\text{Lac}]}{\partial t} = r_7 \quad \text{Gl. 5-43}$$

$$\frac{\partial[\text{H}_2\text{O}]}{\partial t} = -u \cdot \frac{\partial[\text{H}_2\text{O}]}{\partial x} + r_6 \quad \text{Gl. 5-44}$$

$$\frac{\partial[\text{Phe}]}{\partial t} = r_7 \quad \text{Gl. 5-45}$$

Aufgrund der zu Beginn dieses Kapitels erläuterten Problematik der schichtweisen Oxidation der Aktivkohle, ist es nicht möglich die In-situ-DRIFT-Spektren zur Quantifizierung der Oberflächengruppen zu verwenden. Es stehen daher nur die experimentellen Daten der IR-aktiven Gase CO, CO₂ und Ozon und keine Messwerte für Oberflächengruppen für die mathematische Modellierung der Reaktion zur Verfügung. Aus diesem Grund konnten für die Anhydrid- und die Lactonbildung (s. Gl. 5-14 und 5-15 bzw. Gl 5-29 und 5-30) keine Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Bei der Anpassung der Parameter wurden deshalb die Reaktionen aus Gl. 5-29 und Gl. 5-30 nicht

berücksichtigt. Als Molmasse für die Festkörperspezies AKR, AKB und AKR_Z wurde 25 g mol^{-1} verwendet. Dies entspricht der Struktureinheit -C=C-H . Für die Faktoren f_1 und f_{Zers} wurde der Wert 0,4 gewählt. In Abb. 5-43 und Abb. 5-44 sind die Ergebnisse der mathematischen Modellierung der Ozonolyse unter verschiedenen Reaktionsbedingungen gezeigt (45, 50, 55 und 60°C mit $3800 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{) O}_3$ und 170 mg PKDvt in Abb. 5-43 sowie bei 55°C mit $3200 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{) O}_3$ und 170 mg PKDvt und 55°C mit $3800 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{) O}_3$ und 410 mg PKDvt in Abb. 5-44).

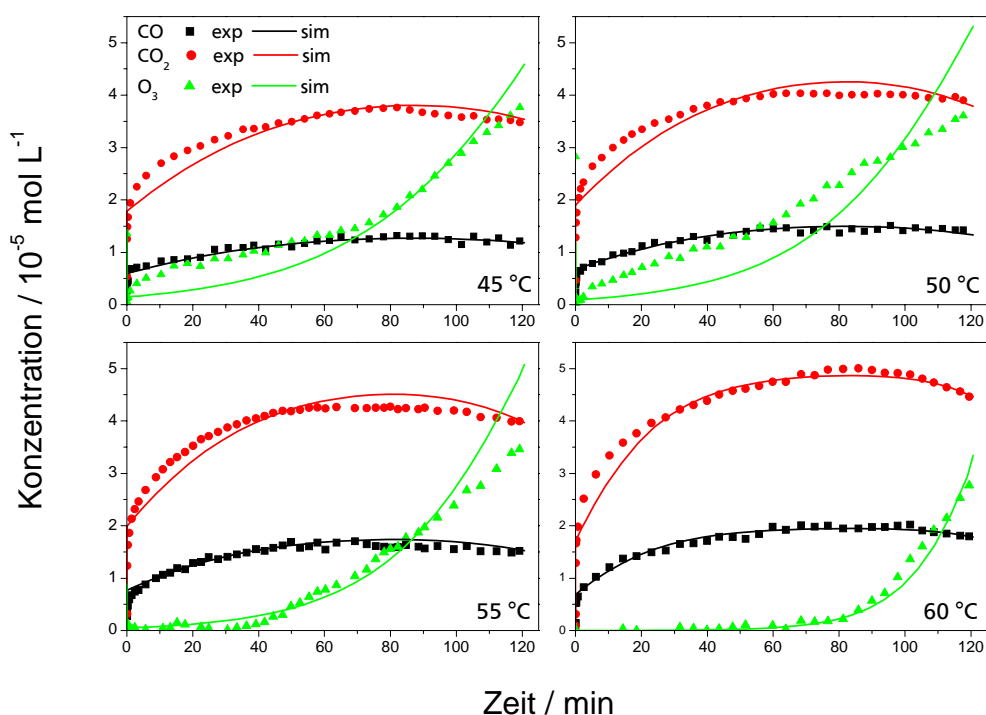


Abb. 5-43: Experimentelle Daten und die aus der mathematischen Modellierung der Reaktion erhaltenen Konzentrationsverläufe für CO, CO₂ und O₃. Reaktionsbedingungen: 120 min, $3800 \text{ ppm (L L}^{-1}\text{) O}_3$, 170 mg PKDvt . Oben: 45°C (links), 50°C (rechts). Unten: 55°C (links), 60°C (rechts).

Die experimentellen Daten der Versuche bei 45°C und 50°C zeigen einen Ozon-Durchbruch, der von dem in den Messungen bei 55°C und 60°C beobachteten Verlauf abweicht. Möglicherweise wies die Schüttung Kanäle auf, so dass ein Teil des Ozons direkt durch das Festbett strömte. Die mit dem aufgestellten Modell erhaltenen Konzentrationsverläufe für Ozon passen dementsprechend für 45°C und 50°C nicht gut zu den experimentellen Daten. Mit steigender Temperatur nehmen die Reaktionsgeschwindigkeiten der Zersetzung von Ozon an der Aktivkohle und der Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle zu. Erwartet wurde deshalb ein Ozon-Durchbruch, der mit steigender Temperatur auf der Zeitskala nach rechts verschoben wird (wie in den Messungen bei 55°C und 60°C zu sehen). Für die Messungen

bei 55 und 60 °C werden die Ozon-Konzentrationen durch das Modell gut abgebildet. Die Anpassung der CO₂-Verläufe zeigt zu Beginn der Reaktion bei allen Versuchen noch Abweichungen von den Messwerten. Die CO-Verläufe hingegen werden sehr gut wiedergegeben.

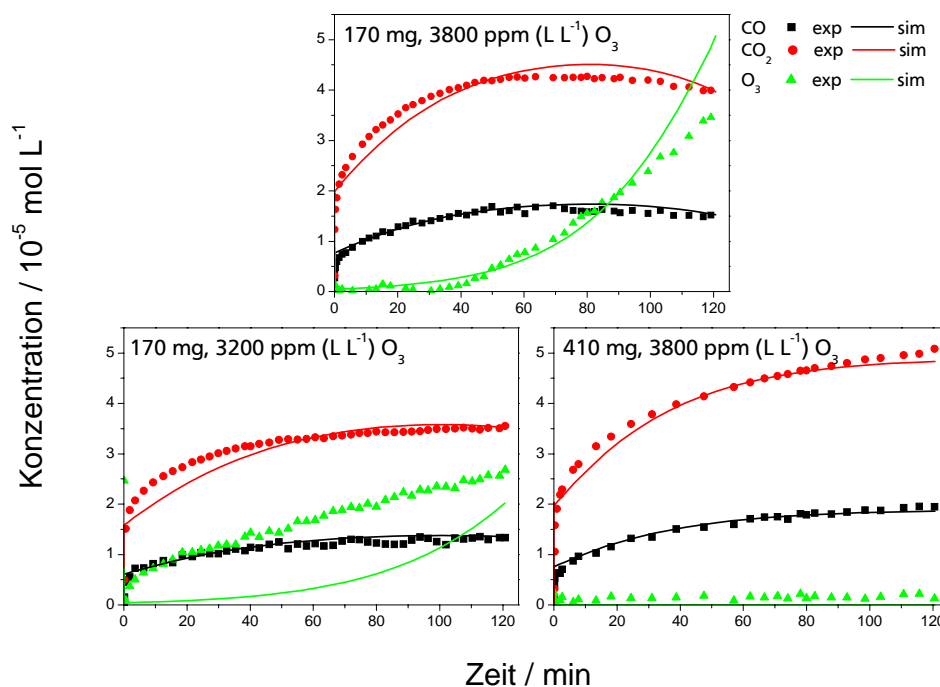


Abb. 5-44: Experimentelle Daten und die aus der mathematischen Modellierung der Reaktion erhaltenen Konzentrationsverläufe für CO, CO₂ und O₃. Zum Vergleich ist die Messung bei 55 °C, 120 min, 3800 ppm (L L⁻¹) O₃ und 170 mg PKDvt aus Abb. 5-43 noch einmal dargestellt (oben). Unten links: 55 °C, 120 min, 3200 ppm (L L⁻¹) O₃, 170 mg PKDvt. Unten rechts: 55 °C, 120 min, 3800 ppm (L L⁻¹) O₃, 410 mg PKDvt.

Wie auch bei den in Abb. 5-43 gezeigten Ergebnissen stimmen die mit dem aufgestellten Modell erhaltenen Konzentrationsverläufe für CO in Abb. 5-44 sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Für die ersten 40 min werden im Konzentrationsverlauf von CO₂ bei der Messung bei 55 °C mit 3200 ppm (L L⁻¹) O₃ zu niedrige Werte aus der Modellierung erhalten. Und auch der Verlauf von Ozon kann nicht den experimentellen Ergebnissen entsprechend dargestellt werden. Für die Messung bei 55 °C mit 410 mg Aktivkohle stimmen die simulierten und die experimentellen Werte gut überein. Aus den Anpassungen in Abb. 5-43 und Abb. 5-44 ist zu erkennen, dass mit dem gewählten Modell der prinzipielle Verlauf der experimentellen Daten der Gasphasenkomponenten gut beschrieben werden kann.

Die bei der Variation der Parameter mit PrestoKinetics® zu minimierende Zielfunktion ist das Residuum r_{rel} , d.h. die Differenz zwischen den simulierten (c^{est}) und den experimentellen (c^{exp}) Daten (Gl. 5-46).

$$r_{\text{rel}} = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,j} \left(\frac{c_{i,m}^{\text{exp}} - c_{i,m}^{\text{est}}}{c_{i,m}^{\text{exp}}} \right)^2} & \text{für } c_{i,m}^{\text{exp}} \geq \text{scale}_i \\ \frac{1}{\sqrt{N_d}} \sqrt{\sum_{i=1}^{N_c} \sum_{m=1}^{N_d} w_{i,j} \left(\frac{c_{i,m}^{\text{exp}} - c_{i,m}^{\text{est}}}{\text{scale}_i} \right)^2} & \text{für } c_{i,m}^{\text{exp}} < \text{scale}_i \end{cases} \quad \text{Gl. 5-46}$$

- i Nummer der Komponente
 m Nummer des Datenpunkts
 N_c Gesamtzahl der Komponenten
 N_d Gesamtzahl der Datenpunkte
 $w_{i,j}$ Wichtungsfaktor
 scale_i Genauigkeit.

Für den Fall, dass nicht alle experimentellen Daten die gleiche Signifikanz aufweisen, kann ein Wichtungsfaktor $w_{i,j}$ eingesetzt werden. In den hier gezeigten Anpassungen wurde für alle drei erfassten Gase der Wert eins verwendet. Der *scale*-Faktor wird verwendet, um den Einfluss sehr kleiner Messwerte, deren relativer Fehler stärker ansteigt als der größerer Messwerte, auf das Residuum zu verringern. So wird im Fall von $c_i^{\text{exp}} < \text{scale}_i$ der Messwert c_i^{exp} im Nenner durch scale_i ersetzt (Gl. 5-46). In Tab. 5-16 sind die für die gezeigten Anpassungen erhaltenen Residuen aufgeführt. Der *scale*-Faktor betrug $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ für Ozon und CO und $10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$ für CO₂. Dies entspricht Volumenanteilen von 0,008 bzw. 0,03 % (L L⁻¹).

Tab. 5-16: Residuen der in Abb. 5-43 und Abb. 5-44 gezeigten Anpassungen.

	Residuum
45 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,296
50 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,350
55 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,273
60 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,271
55 °C, 170 mg, 3200 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,511
55 °C, 410 mg, 3800 ppm (L L ⁻¹) O ₃	0,558

Die bei der mathematischen Modellierung verwendeten Werte der Geschwindigkeitskonstanten k_1 , $k_{3,1}$, $k_{3,2}$, $k_{3,3}$ und k_5 sind in Tab. 5-17 zusammengefasst.

Tab. 5-17: Für die in Abb. 5-43 und Abb. 5-44 gezeigten Anpassungen verwendete Geschwindigkeitskonstanten.

Versuchsbedingungen	Geschwindigkeitskonstante / $\text{L mol}^{-1} \text{min}^{-1}$				
	k_1	$k_{3,1}$	$k_{3,2}$	$k_{3,3}$	k_5
45 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3	180	5	6	18	700
50 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3	200	6	11,4	32,4	800
55 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3	230	6,8	22	57,2	900
60 °C, 170 mg, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3	360	12	60	150	1700
55 °C, 170 mg, 3200 ppm (L L^{-1}) O_3	230	6,8	22	57,2	900
55 °C, 410 mg, 3800 ppm (L L^{-1}) O_3	230	6,8	22	57,2	900

Durch die Variation der Reaktionstemperatur kann die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten bestimmt werden. Die Arrhenius-Parameter E_A und k_0 ergeben sich aus den in Abb. 5-45 und Abb. 5-46 gezeigten Arrhenius-Auftragungen.

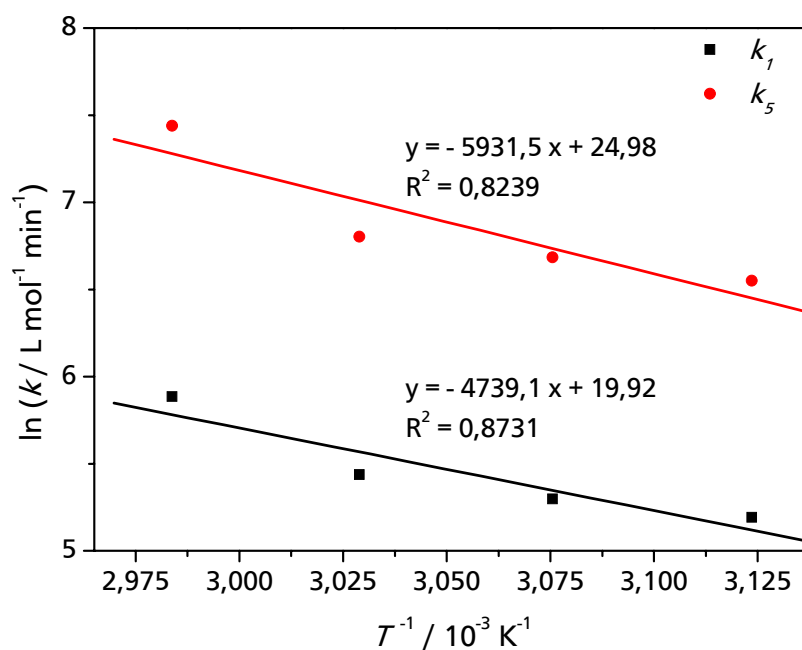


Abb. 5-45: Arrhenius-Auftragung der aus der mathematischen Modellierung erhaltenen Werte für k_1 und k_5 .

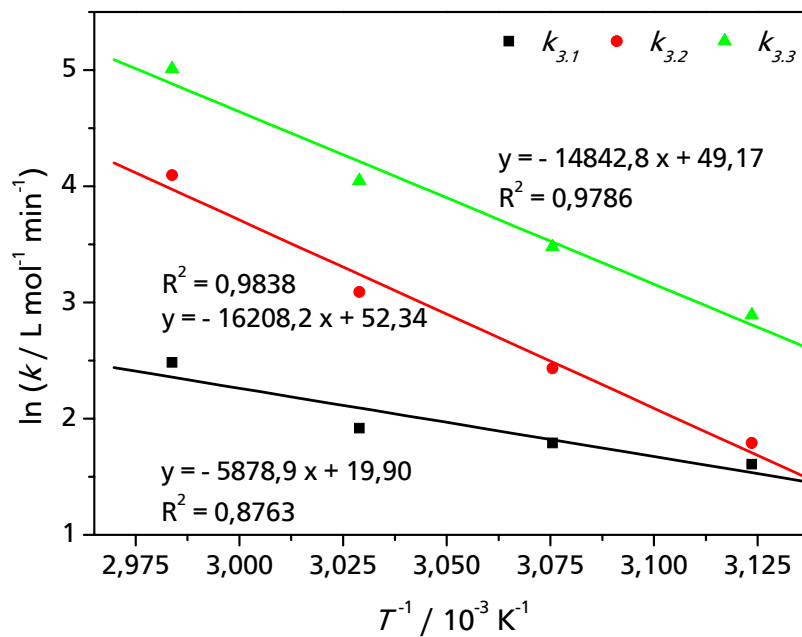


Abb. 5-46: Arrhenius-Auftragung der aus der Modellierung erhaltenen Werte für $k_{3,1}$, $k_{3,2}$ und $k_{3,3}$.

Aus den linearen Regressionen werden die in Tab. 5-18 aufgeführten Werte für die Arrhenius-Parameter E_A und k_0 erhalten.

Tab. 5-18: Erhaltene Werte für die Arrhenius-Parameter von k_1 , $k_{3,1}$, $k_{3,2}$, $k_{3,3}$ und k_5 .

Geschwindigkeits- konstante / $\text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$	Aktivierungsenergie $E_A / \text{kJ mol}^{-1}$	Präexponentieller Faktor $k_0 / \text{L mol}^{-1} \text{ min}^{-1}$
k_1	39	$4,5 \cdot 10^8$
$k_{3,1}$	49	$4,4 \cdot 10^8$
$k_{3,2}$	135	$5,3 \cdot 10^{22}$
$k_{3,3}$	123	$2,3 \cdot 10^{21}$
k_5	49	$7,1 \cdot 10^{10}$

Für die Chemisorption von Sauerstoff wird in der Literatur eine Aktivierungsenergie im Bereich von 40 – 80 kJ mol^{-1} angegeben [Gom 2002]. Die ermittelten Aktivierungsenergien für die Reaktion von Ozon mit der untersuchten Aktivkohle (k_1) sowie der Zersetzung des Ozons an der Aktivkohle (k_5) liegen mit 39 bzw. 49 kJ mol^{-1} in dem in der Literatur angegebenen Bereich. Gómez-Serrano et al. bestimmten für die Reaktion von Ozon mit einer aus Kirschkernen hergestellten Aktivkohle eine Aktivierungsenergie von 41,6 kJ mol^{-1} [Gom 2002]. Für die Vergasung von Kohlenstoff werden Aktivierungsenergien im Bereich

110 – 150 kJ mol⁻¹ erwartet [Gom 2002, Tam 1999]. Die entsprechenden Aktivierungsenergien für $k_{3,2}$ (CO-Bildung) und $k_{3,3}$ (CO₂-Bildung) passen mit 135 bzw. 123 kJ mol⁻¹ in den angegebenen Bereich. Die Aktivierungsenergie für die Bildung der Carbonsäuregruppen ($k_{3,1}$) wurde zu 49 kJ mol⁻¹ bestimmt.

Bei der mathematischen Modellierung der Gas-Feststoffreaktion zwischen Ozon und Aktivkohle hat sich gezeigt, dass das vorgestellte Modell die Konzentrationsverläufe von CO, CO₂ und O₃ gut abbilden kann. Abweichungen von den Messwerten zeigen, dass das Modell für diese komplexe Reaktion noch verbessert werden kann. Für eine weitere Betrachtung sollte ein umfassendes Festkörpermodell in die Modellierung einbezogen werden. Ebenso wichtig ist die Erfassung der Verläufe der Oberflächenkonzentrationen der einzelnen Gruppen über die gesamte Probe. Zudem sollte die Verweilzeit der Gase im verwendeten Reaktor bestimmt werden, um die axiale Rückvermischung bei der Anpassung berücksichtigen zu können.

6 Zusammenfassung

Sauerstoffhaltige Oberflächengruppen haben einen großen Einfluss auf das Eigenschaftsprofil von kohlenstoffbasierten Materialien, insbesondere Aktivkohle. Aufgrund der großen wirtschaftlichen Bedeutung von Aktivkohle sind qualitative und vor allem quantitative Analysen der Oberflächenoxide von großem Interesse. Die in einer Vorarbeit für einen Industrieruß entwickelte Methode zur quantitativen Analyse bestimmter Oberflächenoxigenate konnte erfolgreich auf eine mit Ozon funktionalisierte Aktivkohle übertragen werden. Abb. 6-1 zeigt schematisch die Vorgehensweise zur Bestimmung der für die quantitative Analyse mittels DRIFTS benötigten Umrechnungsfaktoren.

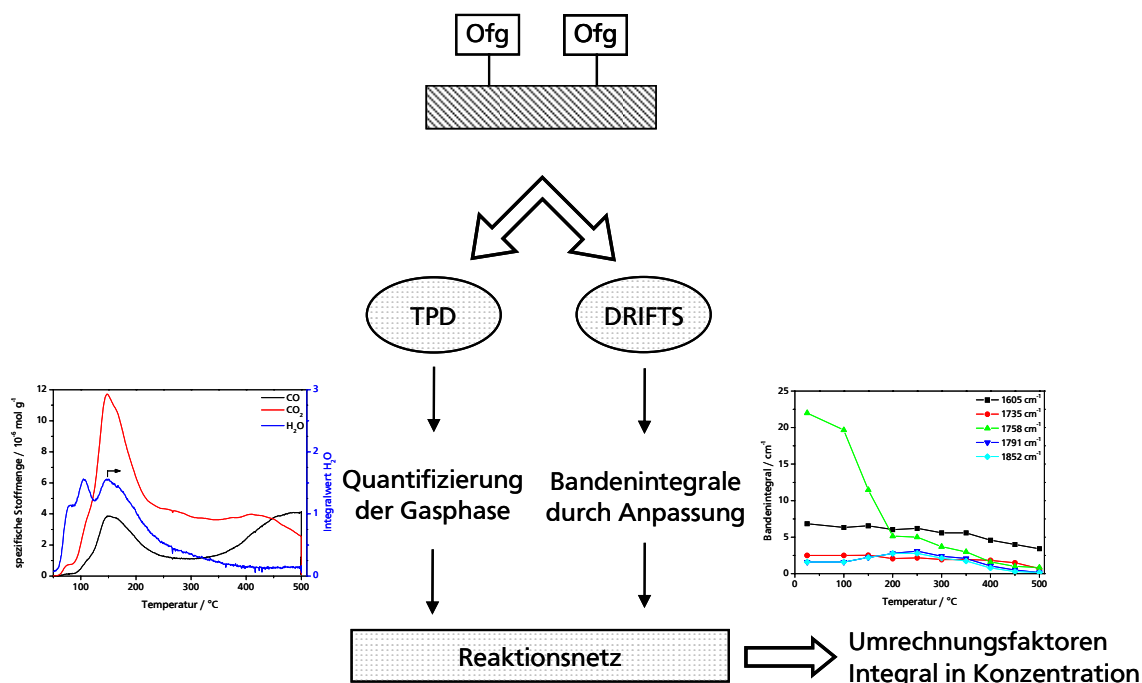


Abb. 6-1: Schema der Vorgehensweise zur Ermittlung von Umrechnungsfaktoren zur quantitativen Analyse von sauerstoffhaltigen Oberflächengruppen auf kohlenstoffbasierten Materialien.

Die qualitative Zuordnung einzelner Bandenlagen im DRIFT-Spektrum zu bestimmten Oberflächengruppen erfolgte mit Hilfe von TPD-Experimenten. Die bis zu unterschiedlich hohen TPD-Endtemperaturen geheizten Proben zeigen in ihren DRIFT-Spektren die Abnahme verschiedener Banden bei bestimmten Endtemperaturen. Durch die Korrelation dieser Bandenabnahmen mit den Literaturdaten der charakteristischen IR-Absorptionen einzelner funktioneller Gruppen sowie den zugehörigen Zersetzungstemperaturen und -gasen wurden im Wellenzahlbereich von 1500 – 2000 cm⁻¹ vier verschiedene

Oberflächengruppen identifiziert (Carbonyle, Lactone, Carbonsäuren und Anhydride). Die charakteristischen IR-Absorptionen sauerstoffhaltiger Oberflächengruppen überlappen im DRIFT-Spektrum. Die Simulation der Ex-situ-DRIFT-Spektren jeder TPD-Probe mit zehn Gauß-Funktionen im Bereich $860 - 2000 \text{ cm}^{-1}$ ermöglichte die Separierung von Einzelbanden. Zur Bestimmung der oberflächengruppenspezifischen Faktoren zur Berechnung der Oberflächenkonzentrationen aus den Bandenintegralwerten der simulierten DRIFT-Spektren, wurden die Informationen aus temperaturprogrammierten Desorptionen und DRIFT-Spektroskopie kombiniert. Die aus den DRIFT-Spektren berechneten Massenanteile an Sauerstoff wurden mit den aus der Elementaranalyse erhaltenen Werten verglichen und Abweichungen von $\pm 6 \%$ bestimmt. Der große Vorteil der Methode ist, dass bei Kenntnis der oberflächengruppenspezifischen Umrechnungsfaktoren die Konzentration der jeweiligen Gruppe durch die Aufnahme von nur einem DRIFT-Spektrum möglich wird.

Als ein Beispiel für die Beeinflussung der katalytischen Eigenschaften einer Aktivkohle durch ihre Oberflächenoxide wurde die Spaltung von Methyl-tertiär-butylether in Methanol und Isobuten vorgestellt. Mit einer durch Ozonolyse funktionalisierten, kugelförmigen Aktivkohle (Kugelnkohle) konnte MTBE hochselektiv gespalten werden. Die unbehandelte Kugelnkohle zeigt hingegen keinen Umsatz von MTBE. Die oxidierte Aktivkohle unterdrückt im Gegensatz zu herkömmlich eingesetzten amorphen Alumosilikaten die Bildung des Nebenprodukts Dimethylether vollständig. Bedingt durch die Reaktionstemperatur von 230°C deaktiviert die Aktivkohle jedoch stark und weist nicht die erforderliche Langzeitstabilität für den industriellen Einsatz auf. Ein Lösungsansatz hierfür könnte die Regeneration des Katalysators mit Ozon sein. Die Ex-situ-DRIFT-Spektren der Kugelnkohle vor und nach dem Einsatz als Katalysator in der MTBE-Spaltung zeigen eine Abnahme der Banden von Carbonsäure- und Anhydridgruppen. Aus der beobachteten Desaktivierung kann gefolgert werden, dass die Spaltung von MTBE an der untersuchten Kugelnkohle an Carbonsäure- und Anhydridgruppen erfolgt. Zudem kann ausgeschlossen werden, dass im vorliegenden Fall an einer der eingeführten Gruppen (Carbonyl, Lacton, Carbonsäure und Anhydrid) Dimethylether gebildet wird.

Die Analyse der Oberflächengruppen kann auch zur Gewinnung kinetischer Daten für die Untersuchung der Kinetik einer Reaktion hilfreich sein, bei der entweder Oberflächengruppen gebildet oder aber abgebaut werden.

Vor dem Hintergrund der aktuellen Forschungsarbeiten zur Verwendung von Biomasse als Ersatz von fossilen Rohstoffen wurden erste Versuche zur hydrothermalen Carbonisierung von Cellulose durchgeführt. Es konnte gezeigt werden, dass der Verkohlungsprozess anhand von Ex-situ-DRIFT-Spektren der carbonisierten Proben verfolgt werden kann. Durch die Anpassung der Spektren mit Gauß-Funktionen konnten im Bereich 1550 – 1900 cm⁻¹ fünf Einzelbanden separiert werden, die unterschiedliche Bildungskinetiken aufweisen.

Da Oberflächengruppen die anwendungstechnischen Eigenschaften kohlenstoffbasierter Materialien stark beeinflussen, ist ein besseres Verständnis des Reaktionsmechanismus der Bildung dieser Oberflächengruppen von Interesse. Basierend auf Literaturdaten wurde ein Reaktionsmechanismus für die Gas-Festkörper-Reaktion von Ozon mit Aktivkohle aufgestellt und anhand von experimentellen Daten überprüft. Die Verwendung von In-situ-DRIFTS-Spektren für die Modellierung der Ozonolyse von Aktivkohle erwies sich als problematisch. Die Aktivkohle wird in der DRIFTS-Messzelle von oben nach unten mit Reaktionsgas durchströmt. Dadurch erfolgt eine schichtweise Oxidation der Aktivkohle und die In-situ-DRIFT-Spektren zeigen höhere Banden als in den Ex-situ-DRIFT-Spektren der oxidierten, aber durchmischten Proben. Aufgrund der darum fehlenden experimentellen Daten für die Konzentrationsverläufe der Oberflächengruppen konnten nur die Konzentrationsverläufe der IR-aktiven Gase CO, CO₂ und Ozon angepasst werden. Die Ergebnisse der Anpassungen der Konzentrationsverläufe bei verschiedenen Reaktionsbedingungen zeigen, dass mit dem verwendeten Modell die experimentellen Ergebnisse, insbesondere für CO, gut abgebildet werden. Für die Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle und für die Zersetzung von Ozon an der Aktivkohle wurde die Aktivierungsenergie zu 39 bzw. 49 kJ mol⁻¹ bestimmt. Diese liegen im Bereich der in der Literatur angegebenen Werte für die Sauerstoff-Chemisorption von 40 – 80 kJ mol⁻¹.

Für die weitere und genauere Modellierung der Reaktion ist die Erfassung der Konzentrationsverläufe der einzelnen Oberflächengruppen über die gesamte Probe von großer Bedeutung. Weiterhin sollte ein umfassendes Festkörpermodell in die Modellierung einbezogen werden.

7 Anhang

7.1 Abkürzungsverzeichnis

Abw.	A bweichung
AK	A ktivkohle
AKR	Reaktivzentrum der A ktivkohle
AKR_Z	Reaktivzentrum der A ktivkohle für die Z ersetzung von Ozon
AKB	Zentrum im A ktivkohle- B ulk
Anh	A nhydridgruppe
Cby	C arbonylgruppe
CI	C riegree- I ntermediat
CS	C arbonsäuregruppe
DRIFTS	D iffuse- R eflexions- I nfrarot- F ourier- T ransformations- S pektroskopie
DTGS	d eutერიertes T riglycinsulfat
EA	E lementaranalyse
HR-REM	hochauflösendes R asterelektronen m ikroskop
HR-TEM	hochauflösendes T ransmissionselektronen m ikroskop
HTC	h ydrothermale C arbonisierung
HWB	H albwerts b reite
Lac	L actongruppe
MCT	engl.: M ercury- C admium- T elluride
MFC	engl.: M ass- f low C ontroller
Ofg	O berflächengruppe
POZ	P rimä r ozonid
TG	T hermogravimetrie
TPD	t emperatur p rogrammierte D esorption
STP	engl.: S tandard T emperature and P ressure
XRD	engl.: X - R ay D iffraction (Röntgenbeugung)

7.2 Literaturverzeichnis

- [Atk 1984] **R. Atkinson / W.P.L. Carter**
Chem. Rev. **1984**, *84*, 437-470.
- [Bac 2009] **N. Baccile / G. Lauernt / F. Babonneau / F. Fayon / M.M. Titirici / M. Antonietti**
J. Phys. Chem. C **2009**, *113*, 9644-9654.
- [Bai 1965] **P.S. Bailey / H.W. White**
J. Org. Chem. **1965**, *30*, 3037-3041.
- [Ban 1993] **R.C. Bansal / J.B. Donnet**
Carbon Black **1993**, Marcel Dekker, New York.
- [Ber 1984] **S. Beran / J. Bolcha / K. Nedomova / B. Wichterlova**
React. Kinet. Catal. Let. **1984**, *26*, 437-439.
- [Ber 1928] **F. Bergius**
Die Naturwissenschaften **1928**, *16*, 1-10.
- [Ber 1931] **E. Berl / A. Schmidt**
Annalen der Chemie **1930**, *493*, 97-123.
- [Boe 1966] **H.P. Boehm**
Angew. Chem. **1966**, *78*, 617-628.
- [Boe 2002] **H.P. Boehm**
Carbon **2002**, *40*, 145-149.
- [Cat 2007] **F. Cataldo**
J. Nanosci. Nanotechnol. **2007**, *7*, 1446-1454.
- [Chi 2005] **P. Chingombe / B. Saha / R.J. Wakeman**
Carbon **2005**, *43*, 3132-3143.

-
- [Cri 1975] **R. Criegee**
Angew. Chem. Internat. Edit. **1975**, *14*, 745-752.
- [Dan 1998] **A. Dandekar / R.T.K. Baker / M.A. Vannice**
Carbon **1998**, *36*, 1821-1831.
- [Dau 1959] **W.G. Dauben / W.W. Epstein**
J. Org. Chem. **1959**, *24*, 1595-1596.
- [Dom 2002] **M. Domingo-Garcia / F.J. Lopez Garzon / M.J. Perez-Mendoza**
J. Colloid Interface Sci. **2002**, *248*, 116-122.
- [Fan 1993] **P.E. Fanning / M.A. Vannice**
Carbon **1993**, *31*, 721-730.
- [Fen 1995] **W. Fendel / D. Matter / H. Burtscher / A. Schmidt-Ott**
Atmospheric Environment **1995**, *29*, 967-973.
- [Fig 1999] **J.L. Figueiredo / M.F.R. Pereira / M.M.A. Freitas / J.J.M. Orfão**
Carbon **1999**, *37*, 1379-1389.
- [Fra 1951] **R.E. Franklin**
Proc. Roy. Soc. **1951**, *A209*, 196-218.
- [Gom 1999] **V. Gómez-Serrano / F. Piriz-Almeida / C.J. Duran-Valle / J. Pastor-Villegas**
Carbon **1999**, *37*, 1517-1528.
- [Gom 2002] **V. Gómez-Serrano / P.M. Álvarez / J. Jaramillo / F.J. Beltrán**
Carbon **2002**, *40*, 523-529.
- [Gün 1996] **H. Günzler / H.M. Heise**
IR-Spektroskopie **1996**, Wiley-VCH-Verlag Weinheim.

-
- [Har 1978] **L.B. Harding / W.A. Goddard III**
J. Am. Chem. Soc. **1978**, *100*, 7180-7188.
- [Har 2005] **P.J.F. Harris**
Crit. Rev. Solid State Mater. Sci. **2005**, *30*, 235-53.
- [Har 2008] **P.J.F. Harris / Z. Liu / K. Suenaga**
J. Phys.: Condens. Matter **2008**, *20*, 362201-6.
- [Hay 2000] **S. Haydar / C. Moreno-Castilla / M.A. Ferro-Garcia / F. Carrasco-Marin / J. River-Utrilla / J.P. Joly**
Carbon **2000**, *38*, 1297-1308.
- [Hen 2002] **K.-D. Henning / H. von Kiele**
Ullmann`s Encyclopedia of Ind. Chem. **2002**, Wiley VCH-Verlag Weinheim.
- [Hes 1995] **M. Hesse / H. Maier / B. Zeeh**
Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie **1995**, 5. Auflage, Thieme Verlag Stuttgart.
- [Hol 1995] **A.F. Holleman / E. Wiberg / N. Wiberg**
Lehrbuch der Anorganischen Chemie **1995**, 101. Auflage, de Gruyter Berlin.
- [Hu 2008] **B. Hu / S.-H. Yu / K. Wang / L. Liu / X.-W. Xu**
Dalton Trans. **2008**, *40*, 5414-5423.
- [IUP 1995] **Activated Carbon**
IUPAC Compendium of Chemical Terminology **1995**, *67*, 476.
- [Jah 1906] **S. Jahn**
Z. Anorg. Chem. **1906**, *48*, 260-293.
- [Kir 2005] **M.J. Kirschner: Ozone**
Ullmann`s Encyclopedia of Ind. Chem. **2005**, Wiley-VCH Verlag Weinheim.

-
- [Koc 1998] **A. Koch / A. Krzton / G. Fingueneisel / O. Heintz / J.-V. Weber / T. Zimny**
Fuel **1998**, 77, 563-569.
- [Kre 1950] **D.W. van Krevelen**
Fuel **1950**, 29, 269-284.
- [Kun 2008] **S. Kundu / Y. wang / W. Xia / M. Muhler**
J. Phys. Chem. C **2008**, 112, 16869-16878.
- [Lan 2006] **L.L. Lanley / D.E. Villanueva / D.H. Fairbrother**
Chem. Mater. **2006**, 18, 169-178.
- [Maw 2001] **D.B. Mawhinney / J.T. Yates Jr.**
Carbon **2001**, 39, 1167-1173.
- [Mel 1991] **B.J. Meldrum / C.H. Rochester**
Fuel **1991**, 70, 57-63.
- [Mor 1997] **C. Moreno-Castilla / F. Carrasco-Marin / A. Mueden**
Carbon **1997**, 35, 1619-1626.
- [Mur 1968] **R.W. Murray**
Acc. Chem. Res. **1968**, 1, 313-320.
- [Nist] **National Institute of Standards and Technology**
<http://webbook.nist.gov/chemistry/>
- [Oya 2000] **S.T. Oyama**
Catal. Rev.-Sci. Eng. **2000**, 42 (3), 279-322.
- [Sal 2001] **I.I. Salame / T.J. Bandosz**
J. Colloid Interface Sci. **2001**, 240, 252-258.

-
- [Sch 1994] **R. Schlögl**
Chemie in unserer Zeit **1994**, 28, 166-179.
- [Sev 2009] **M. Sevilla / A.B. Fuertes**
Carbon **2009**, 47, 2281-2289.
- [Sev 2009b] **M. Sevilla / A.B. Fuertes**
Chem. Eur. J. **2009**, 15, 4195-4203.
- [Ste 1986] **S. Stephens / M.j. Rossi / D.M. Golden**
Int. J. Chem. Kinet. **1986**, 18, 1133-1149.
- [Sur 1993] **J. Surygala / R. Wandas / E. Sliwka**
Fuel **1993**, 72 409-411.
- [Tam 1999] **M.S. Tam / M.J. Antal Jr.**
Ind. Eng. Chem. Res. **1999**, 38, 4268-4276.
- [TechInfo1] **CarboTech AC GmbH**
Technische Information zur Aktivkohle PKD, Essen.
- [TechInfo2] **CarboTech AC GmbH**
Technische Information zur Aktivkohle SAC 12x40, Essen.
- [Tit 2007] **M.M. Titirici / A. Thomas / S.-H. Yu / J.-O. Müller / M. Antonietti**
Chem. Mater. **2007**, 19, 4205-4212.
- [Tit 2007b] **M.M. Titirici / A. Thomas / M. Antonietti**
New J. Chem. **2007**, 31, 787-789.
- [Tro 1997] **R. Trotta / I. Miracca**
Catal. Today **1997**, 34, 447-455.

-
- [Wid 1986] **H. Widdecke / U. Haupt / J. Klein**
Erdöl und Kohle, Erdgas, Petrochemie **1986**, 39, 91.
- [Wie 2007] **H. Wiederhold**
Dissertation **2007**, Technische Universität Darmstadt.
- [Zaw 1989] **J. Zawadzki**
Chem. Phys. Carbon **1989**, 21, 147-380.
- [Zie 1996] **U. Zielke / K.J. Hüttinger / W.P. Hoffman**
Carbon **1996**, 34, 983-998.
- [Zhu 1994] **Q.L. Zhuang / T. Kyotani / A. Tomita**
Energy & Fuels **1994**, 8, 714-718.

7.3 Weiterführende Informationen

In den folgenden Tabellen Tab. 7-1 bis Tab. 7-4 sind die für die Simulation der Absorptionsbanden der IR-Gasphasenspektren von Ozon, CO₂, CO sowie Wasser verwendeten Peakzentren $\tilde{\nu}_0$ und Halbwertsbreiten w als Parameter der Gauß-Funktionen aufgeführt.

Tab. 7-1: Parameter der Gauß-Funktionen für die Anpassung der Gasphasenspektren von Ozon (Grundschiwingung und erste Oberschiwingung).

Grundschiwingung	
Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
1014	19,7
1026	12,2
1035	5,4
1039	2,7
1051	4,7
1057	7,8

Erste Oberschiwingung	
Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
2084	23,5
2098	12,0
2108	2,7
2111	0,2
2119	4,5
2126	6,0

Tab. 7-2: Parameter der Gauß-Funktionen für die Anpassung der Gasphasenspektren von Kohlenstoffdioxid.

Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
2271	25,3
2321	17,7
2330	11,4
2339	6,7
2344	3,8
2356	6,5

Tab. 7-3: Parameter der Gauß-Funktionen für die Anpassung der Gasphasenspektren von Kohlenstoffmonoxid.

Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
2085	22,3
2114	2,9
2125	8,3
2110	16,5
2134	5,1
2162	12,4

Tab. 7-4: Parameter der Gauß-Funktionen für die Anpassung der Gasphasenspektren von Wasser.

Peakzentrum $\tilde{\nu}_0 / \text{cm}^{-1}$	Halbwertsbreite w / cm^{-1}
1609	3,8
1617	2,3
1624	2,7
1628	2,1
1636	2,7
1647	2,4
1653	2,6
1663	2,6
1669	2,3
1675	3,2
1684	3,1
1696	2,3
1700	1,0
1701	7,9
1717	3,2
1734	3,0
1741	3,5
1750	3,9
1757	1,8
1762	3,0
1772	3,9
1783	4,6
1792	2,7
1800	3,5
1810	3,0
1825	2,5
1830	2,6
1844	2,8
1869	2,7
1890	3,6
1909	2,7
1918	2,3
1923	2,4
1943	2,6

Tab. 7-5 stellt die aus der Elementaranalyse und aus den experimentellen Gasphasendaten erhaltenen Zusammensetzungen verschiedener Aktivkohleproben gegenüber. Der Vergleich zeigt eine sehr gute Übereinstimmung der Werte, was die Genauigkeit der Kalibrierung der Gasmesszelle und die Richtigkeit der Bilanzierung der Reaktion bestätigt (PKD-ox = 180 min, 60 °C, 4000 ppm (L L⁻¹) O₃, 210 mg PKD).

Tab. 7-5: NCH-Gehalt aus der Elementaranalyse und zum Vergleich aus der Bilanzierung.

Probe	Elementaranalyse / % (g g ⁻¹)				Berechnung aus Bilanzierung / % (g g ⁻¹)			
	N	C	H	O	N	C	H	O
PKD	0,28	76,99	1,04	21,69	-	-	-	-
PKD-ox	0,34	62,37	1,10	36,19	0,34	65,20	0,11	34,35
100 °C	0,30	62,74	1,11	35,85	0,35	64,31	1,14	34,20
150 °C	0,34	65,78	0,80	33,08	0,38	66,90	1,21	31,51
200 °C	0,36	67,60	0,78	31,26	0,39	69,28	1,26	29,07
250 °C	0,35	67,67	0,75	31,23	0,40	69,60	1,28	28,72
300 °C	0,33	68,43	0,80	30,44	0,41	70,96	1,32	27,31
350 °C	0,29	69,54	0,71	29,46	0,43	73,86	1,39	24,32
400 °C	0,37	70,26	0,72	28,65	0,43	73,34	1,39	24,84
450 °C	0,46	71,92	0,70	26,92	0,45	74,59	1,44	23,53
500 °C	0,42	72,90	0,67	26,01	0,44	73,08	1,42	25,06

In Tab. 7-6 sind die in Kapitel 5.1 zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren verwendeten experimentellen Daten aufgeführt.

Tab. 7-6: Zur Bestimmung der Umrechnungsfaktoren für die Aktivkohle PKD verwendete experimentelle Daten.

T / °C	CO /mmol g ⁻¹	CO ₂ / mmol g ⁻¹	I(1605) / cm ⁻¹	I(1735) / cm ⁻¹	I(1758) / cm ⁻¹	I(1791) / cm ⁻¹
25	0	0	6,86	2,50	22,01	1,60
100	0,158	0,472	6,34	2,49	19,66	1,60
150	0,423	1,230	6,56	2,52	11,46	2,21
200	0,518	1,545	6,04	2,07	5,14	2,78
250	0,666	1,978	6,20	2,17	5,01	3,08
300	0,782	2,305	5,61	1,91	3,71	2,40
350	0,906	2,619	5,60	1,91	2,98	2,09
400	1,120	2,754	4,58	1,83	1,61	1,06
450	1,551	3,194	4,00	1,50	1,00	0,50
500	1,848	3,240	3,43	0,69	0,84	0,16

Abb. 7-1 und Abb. 7-2 zeigen die für die Modellierung der Ozonolyse in Kapitel 5.4 verwendeten Stoffmengenverläufe von CO, CO₂ und O₃.

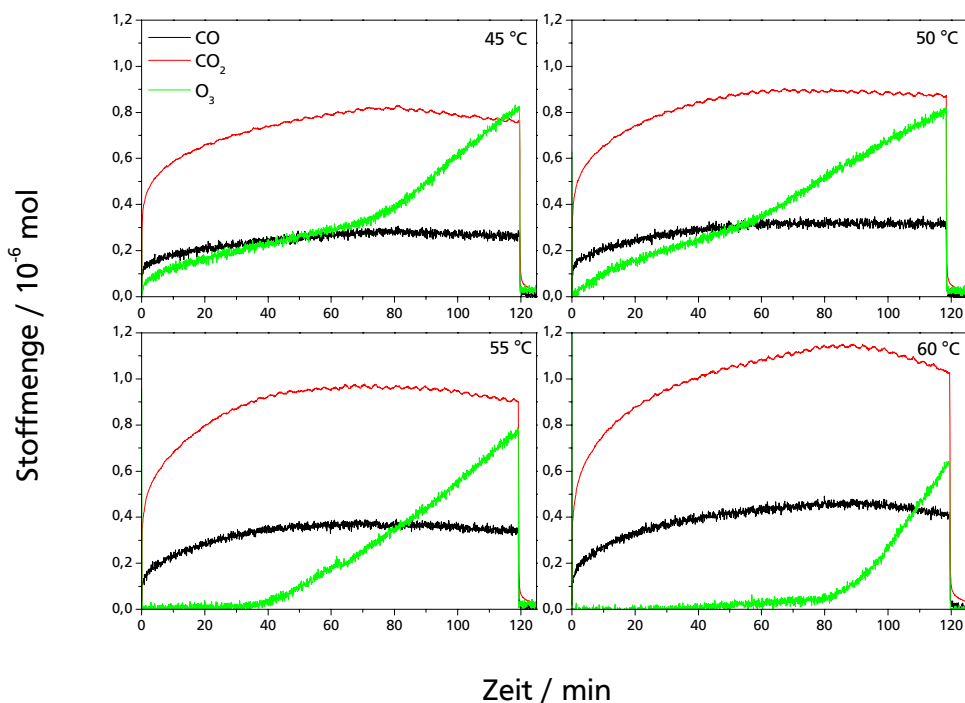


Abb. 7-1: Verläufe der freigesetzten Stoffmengen von CO, CO₂ und O₃ während der Ozonolyse von 170 mg PKDvt mit 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon für 120 min bei verschiedenen Temperaturen. Oben: 45 °C (links), 50 °C (rechts). Unten: 55 °C (links), 60 °C (rechts).

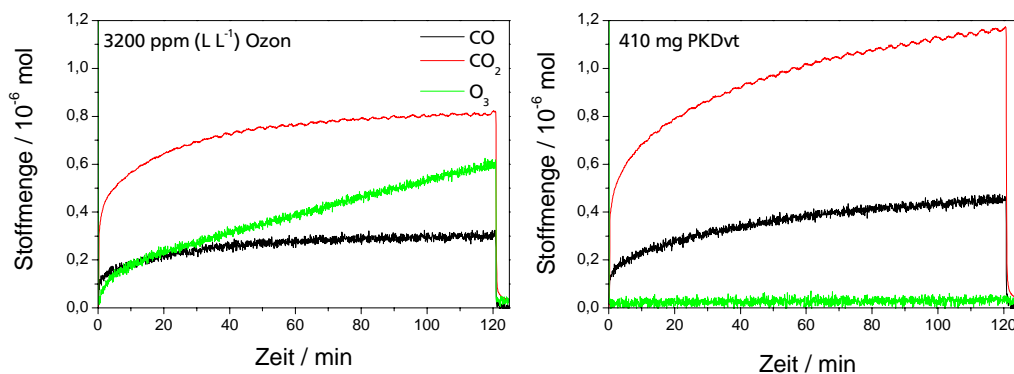


Abb. 7-2: Verläufe der freigesetzten Stoffmengen von CO, CO₂ und O₃ während der Ozonolyse bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Links: 55 °C, 3200 ppm (L L⁻¹) Ozon, 170 mg PKDvt, 120 min. Rechts: 55 °C, 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon, 410 mg PKDvt, 120 min.

In Abb. 7-3 und Abb. 7-4 sind die aus der Simulation der In-situ-DRIFT-Spektren erhaltenen Verläufe der spezifischen Stoffmengen von Carbonyl-, Lacton-, Carbonsäure- und Anhydridgruppen dargestellt (s. Kapitel 5.4)

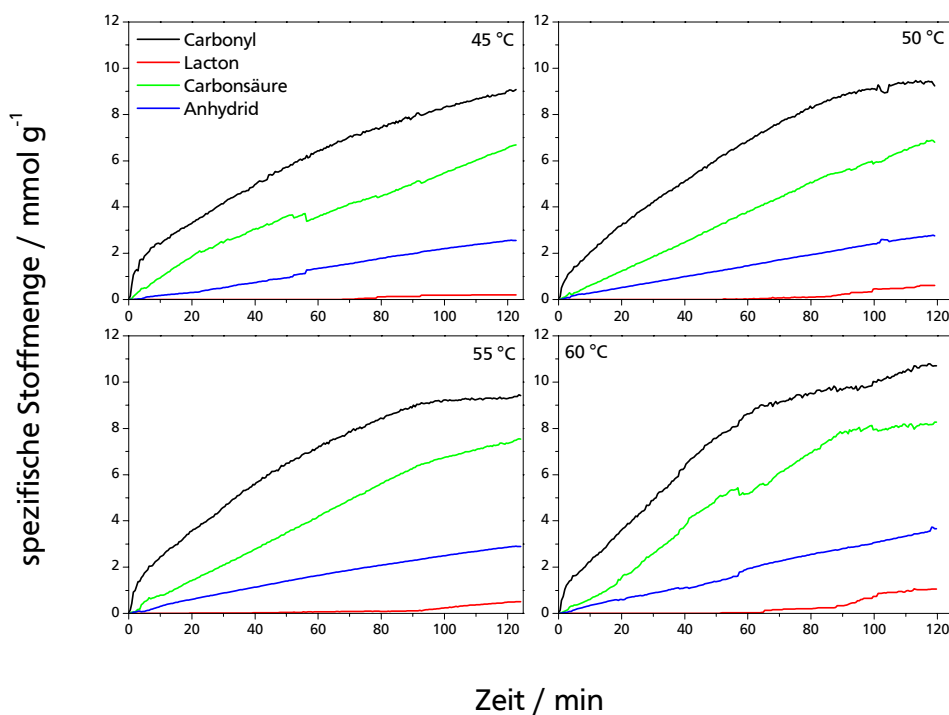


Abb. 7-3: Aus der Simulation der In-situ-DRIFT-Spektren mit Gauß-Funktionen erhaltene Verläufe der spezifischen Stoffmengen von Carbonyl-, Lacton-, Carbonsäure- und Anhydridgruppen bei verschiedenen Reaktionstemperaturen. Reaktionsbedingungen: 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon, 170 mg PKDvt, 120 min. Oben: 45 °C (links), 50 °C (rechts). Unten: 55 °C (links), 60 °C (rechts).

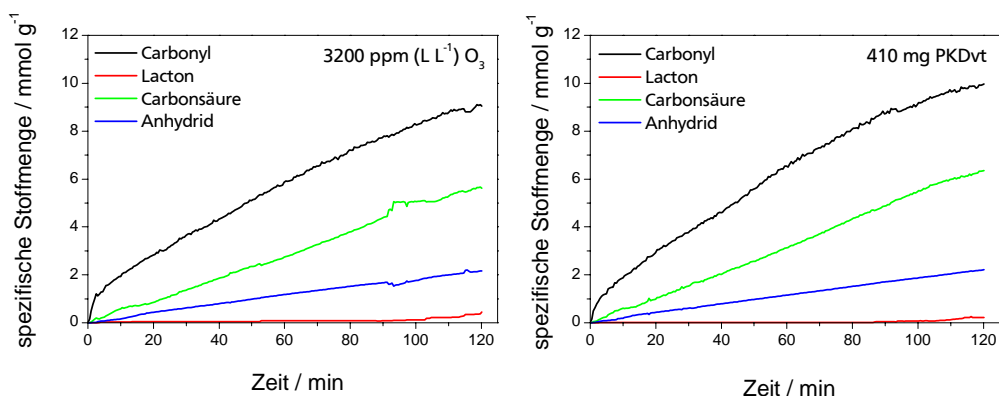


Abb. 7-4: Aus der Simulation der In-situ-DRIFT-Spektren mit Gauß-Funktionen erhaltene Verläufe der spezifischen Stoffmengen von Carbonyl-, Lacton-, Carbonsäure- und Anhydridgruppen bei verschiedenen Reaktionsbedingungen. Links: 55 °C, 3200 ppm (L L⁻¹) Ozon, 170 mg PKDvt, 120 min. Rechts: 55 °C, 3800 ppm (L L⁻¹) Ozon, 410 mg PKDvt, 120 min.

In Tab. 7-7 und Tab. 7-8 werden die aus der Elementaranalyse mit den aus den DRIFT-Spektren erhaltenen Massenanteile an Sauerstoff verglichen (vgl. Kapitel 5.4).

Tab. 7-7: Vergleich der aus der Elementaranalyse (EA) erhaltenen Massenanteile an Sauerstoff mit den berechneten Massenanteilen aus den Ex-situ-DRIFT-Spektren der Proben aus den In-situ-DRIFTS-Messungen (sim). Abw. = Abweichung, $\Delta(O)$ durch Oxidation = Zunahme an Sauerstoff durch die Oxidation.

	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
Gesamtgehalt O (EA) / % (g g^{-1})	24,28	26,62	26,72	23,17
Gesamtgehalt O (sim) / % (g g^{-1})	20,05	21,30	22,47	20,72
Abw. bzgl. Gesamtgehalt O / %	-17	-20	-16	-11
$\Delta(O)$ durch Oxidation (EA) / % (g g^{-1})	5,70	8,05	8,14	4,59
$\Delta(O)$ durch Oxidation (sim) / % (g g^{-1})	1,47	2,73	3,90	2,14
Abw. bzgl. $\Delta(O)$ / %	-74	-66	-52	-53

Tab. 7-8: Vergleich der aus der Elementaranalyse (EA) erhaltenen Massenanteile an Sauerstoff mit den aus den Ex-situ-DRIFT-Spektren der Proben aus dem Festbettreaktor berechneten Massenanteilen (sim). Abw. = Abweichung, $\Delta(O)$ durch Oxidation = Zunahme an Sauerstoff durch die Oxidation.

	45 °C	50 °C	55 °C	60 °C
Gesamtgehalt O (EA) / % (g g^{-1})	35,21	36,26	36,76	34,64
Gesamtgehalt O (sim) / % (g g^{-1})	27,44	28,09	29,89	28,76
Abw. bzgl. Gesamtgehalt O / %	-22	-23	-19	-17
$\Delta(O)$ durch Oxidation (EA) / % (g g^{-1})	16,64	17,69	18,19	16,07
$\Delta(O)$ durch Oxidation (sim) / % (g g^{-1})	8,86	9,52	11,31	10,19
Abw. bzgl. $\Delta(O)$ / %	-47	-46	-38	-37

Abschätzung der Anfangskonzentrationen (Kapitel 5.4)

Die Anfangskonzentrationen der Aktivkohlezentren wurden aufgrund von in der Literatur fehlenden genauen Strukturvorstellungen für die verwendete Aktivkohle wie folgt abgeschätzt. Die Aktivkohle besteht zum Großteil aus kristallinen Schichtpaketen zu je 3-4 Kohlenstoffschichten mit einem Durchmesser von 2,5 nm und einer Dicke von 1,1 nm [Hen 2002]. Zwischen den kristallinen Einheiten befindet sich amorpher Kohlenstoff. Für die Abschätzung wird als geometrische Form der kristallinen Einheiten ein Zylinder mit der Höhe 1,1 nm und dem Durchmesser 2,5 nm angenommen, der aus 3 Kohlenstoffschichten besteht. Nur die oberste Schicht der Kohlenstoffpakete steht für die Reaktion zur Verfügung. Weiterhin wird angenommen, dass die Zentren für die Zersetzung des Ozons (AKR_Z) von der zugänglichen Aktivkohle-Oberfläche dargestellt werden. Die Zentren für die Reaktion von Ozon mit der Aktivkohle (AKR) sind hingegen nur an den Kanten der Schichten (AKR und AKR_Z entsprechen den blauen Volumenelementen in Abb. 7-5).

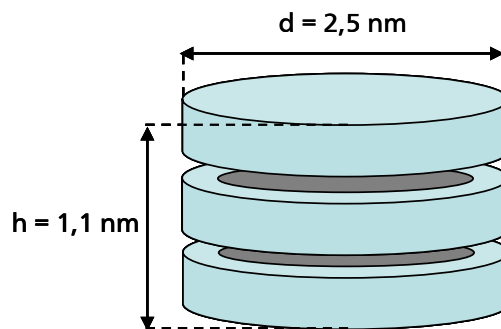


Abb. 7-5: Zylindrisches Modell zur Abschätzung der Anfangskonzentrationen der Aktivkohlezentren AKR, AKR_Z und AKB. Die Volumenelemente, die die Zentren AKR und AKR_Z darstellen sind blau, die für die Zentren AKB grau eingefärbt.

Das Verhältnis der gesamten Reaktivzentren AKR und AKR_Z zu den Zentren im Aktivkohle-Bulk (AKB, graue Volumenelemente in Abb. 7-5) wird über das Verhältnis der zugehörigen Volumenelemente am Zylinder abgeschätzt (blaue Volumenelemente = $V_{\text{OfZ}} = V_{\text{AKR}} + V_{\text{AKR}_Z}$, graue Volumenelemente = V_{Bulk}). V_{Bulk} berechnet sich aus dem Volumen des Zylinders abzüglich des Volumens einer Schicht und zwei Mal des Volumens eines Ringelements. Für die Dicke des Rings wurde näherungsweise der doppelte Atomradius von Kohlenstoff verwendet ($2 \cdot 0,077 \text{ nm}$). Aus den Annahmen ergibt sich für das Verhältnis V_{OfZ} zu V_{Bulk} ein Wert von etwa eins. Für V_{AKR} zu V_{AKR_Z} wird ein Verhältnis von 0,9 erhalten. In einer groben Näherung werden die Anfangskonzentrationen für AKR und AKR_Z gleichgesetzt. Aus der Elementaranalyse der verwendeten Aktivkohle ergibt sich ein

Kohlenstoffgehalt von 80,04 % (g g^{-1}). Dies entspricht einer C-Konzentration von $31,22 \text{ mol L}^{-1}$. Für die Aktivkohlezentren AKR, AKR_Z und AKB wurde eine molare Masse von 25 g mol^{-1} (Struktureinheit $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$) verwendet. Daraus ergibt sich eine Konzentration der $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Zentren von $15,61 \text{ mol L}^{-1}$. Unter Berücksichtigung, dass Kohlenstoff außer in kristallinen Einheiten auch in amorpher Form vorliegt, wurden, ausgehend von einer Konzentration an $-\text{C}=\text{C}-\text{H}$ -Zentren von 14 mol L^{-1} , folgende Anfangskonzentrationen für die Modellierung verwendet: $c_0(\text{AKB}) = 7 \text{ mol L}^{-1}$, $c_0(\text{AKR}) = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$ und $c_0(\text{AKR}_Z) = 3,5 \text{ mol L}^{-1}$.

Sabine Kohl
Ingelheimer Str. 21
64295 Darmstadt

Darmstadt, 04.05.2010

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit an Eides Statt, dass ich meine Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Sabine Kohl

Sabine Kohl
Ingelheimer Str. 21
64295 Darmstadt

Darmstadt, 04.05.2010

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Sabine Kohl

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Sabine Kohl
Anschrift	Ingelheimer Str. 21 64295 Darmstadt
Geburtsdatum	30.06.1982
Geburtsort	Langen / Hessen

Schulausbildung

1988 – 1992	Grundschule Ludwig – Schwamb – Schule, Darmstadt
1992 – 2001	Gymnasium Lichtenbergschule, Darmstadt

Studium

Chemie 10/01 – 09/06	Technische Universität Darmstadt
Diplomarbeit 03/06 – 09/06	Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makro- molekulare Chemie Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
Promotion 11/06 – 04/10	Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makro- molekulare Chemie Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel

Tätigkeiten

01/07 – 12/09	Wissenschaftliche Mitarbeiterin Technische Universität Darmstadt Ernst-Berl-Institut für Technische und Makro- molekulare Chemie Arbeitskreis: Prof. Dr.-Ing. H. Vogel
---------------	--

Darmstadt, 04.05.2010

Sabine Kohl
